



TITLE:

炭素の触媒としての特性と排煙脱  
硫用吸着剤への応用に関する研究(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

片桐, 晃

---

CITATION:

片桐, 晃. 炭素の触媒としての特性と排煙脱硫用吸着剤への応用に関する研究. 京都大学, 1975, 工学博士

ISSUE DATE:

1975-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r2793>

RIGHT:

工
313 函
1-0

炭素の触媒としての特性と排煙脱硫用

吸着剤への応用に関する研究

片 桐 晃



炭素の触媒としての特性と排煙脱硫用

吸着剤への応用に関する研究

片桐晃





# 目 次

緒 論 .....	1
第 1 編 炭素の濡れと触媒的性質に関する研究 .....	6
第 1 章 多孔質炭素の濡れと防水処理 .....	6
第 1 節 緒 言 .....	6
第 2 節 実験方法 .....	6
第 3 節 種々の防水剤の添加による防水処理 .....	9
第 4 節 多孔質炭素の部分フッ素化による防水処理 .....	16
第 5 節 結 論 .....	17
第 2 章 酸素の電気化学的還元反応に対する炭素の触媒特性 .....	19
第 1 節 緒 言 .....	19
第 2 節 実験方法 .....	19
第 3 節 過酸化水素の接触分解に対する触媒作用 .....	22
第 4 節 炭素の酸・塩基吸着特性および水蒸気吸着特性 .....	27
第 5 節 酸素極としての電気化学特性 .....	32
第 6 節 結 論 .....	35
第 2 編 排煙脱硫用活性炭の二酸化硫黄吸着特性に関する研究 .....	37
第 1 章 活性炭吸着法排煙脱硫プロセスにおける活性炭の触媒作用 .....	37
第 1 節 排煙脱硫の現状と活性炭吸着法の問題点 .....	37
第 2 節 活性炭の触媒作用に関する考察 .....	42
第 2 章 硫酸中における白金上での二酸化硫黄の接触酸化 .....	46
第 1 節 緒 言 .....	46
第 2 節 実験方法 .....	46

第3節	二酸化硫黄の電気化学的挙動 .....	48
第4節	二酸化硫黄の接触酸化反応への分極抵抗法の適用 .....	54
第5節	分析による二酸化硫黄の酸化反応速度の測定 .....	58
第6節	結 論 .....	63
第3章	硫酸中に懸濁させた炭素上での二酸化硫黄の接触酸化 .....	65
第1節	緒 言 .....	65
第2節	実験方法 .....	66
第3節	懸濁炭素電極の分極特性 .....	69
第4節	分極特性に対する種々の因子の影響 .....	72
第5節	懸濁電極の電流・電位特性の解析 .....	76
第6節	種々の炭素の分極特性と化学分析による反応速度の対比 ...	81
第7節	結 論 .....	85
第4章	充填層における活性炭の二酸化硫黄吸着特性 .....	88
第1節	緒 言 .....	88
第2節	実験方法 .....	88
第3節	充填層における二酸化硫黄吸着特性 .....	92
第4節	活性炭充填層の初期吸着特性の解析 .....	96
第5節	硫酸生成量の分析による二酸化硫黄吸着速度の測定 .....	103
第6節	活性炭の二酸化硫黄吸着特性と電気化学特性の関係 .....	105
第7節	結 論 .....	109
総 括	.....	114
謝 辞	.....	117

## 結 論

炭素は一般にダイヤモンド，黒鉛および無定形炭素という 3 種の同素体として知られているが，通常，炭素材料と呼ばれるのは後の 2 者である。炭素材料は，結晶性の高い黒鉛から無定形に近い炭素まで，その性質に応じて種々の用途に用いられている。<sup>1)</sup>例えば，電気伝導性および化学的安定性を利用して電気炉用電極や電解用電極に用いられ，中性子に対する特性を利用して原子炉用構造材料として用いられる。また，吸着性や触媒的性質を利用して吸着剤，触媒あるいは乾電池や空気電池用電極に用いられる。その他，印刷用インキ，黒色顔料，ゴム用充填剤など種々の用途があるが，いずれも炭素の特徴的な性質を利用したものである。

炭素の構造的な特徴を端的に表わしているのはダイヤモンドと黒鉛である。ダイヤモンドにおいては，1 個の炭素原子が 4 個の炭素原子と共有結合で結ばれており，これらが正四面体の中心および頂点の位置に配置されている。この構造のため，ダイヤモンドは化学的に安定で，極めて硬く，電気伝導性を示さない。一方，黒鉛結晶においては，炭素原子が共有結合によって結ばれた六角網目状の層面を形成し，このような層面が規則正しく積み重ねられている。炭素の p 軌道の重なりによって作られた非局在分子軌道に属する電子は金属と同様の自由電子系を形成し，黒鉛の電気伝導性に寄与する。層面間はファンデルワールス結合で結合されており，容易にすべり動くため，黒鉛はやわらかく，ヘキ開しやすい。このように規則正しい結晶構造を持つダイヤモンドや黒鉛結晶と違って，無定形炭素はかなり不規則な構造を持つ。これは微晶質炭素とも呼ばれ，有機物の炭化過程で生じる六角網面状の層面から成る微小な黒鉛状構造の集合体と考えられている。この層面は黒鉛結晶の場合に比べて欠陥が多く，寸法も小さい。

しかも，層面の重なりは不規則で，いわゆる乱層構造を形成している。しかし，黒鉛と無定形炭素を明確に区別することは困難であり，結晶性の程度によって種々の性質を持つ炭素が存在する。

吸着剤や触媒として用いられる活性炭は上に述べた無定形炭素に属する。その性質を特徴づける因子として，結晶構造の他に細孔構造と表面の化学的性質を考えなければならない。炭素材料は多かれ少なかれ細孔構造を有するが，活性炭においてはこれが極めて高度に発達しており，平均細孔径は十数 Å<sup>○</sup>～数十 Å<sup>○</sup>で，比表面積は 1 0 0 0 m<sup>2</sup>/g あるいはそれ以上にも及ぶ。従って，炭素の表面にある物質が吸着される場合や表面で触媒的に反応が起る場合には，表面積，細孔径および細孔径分布が重要な意義を持つ。<sup>2)</sup> また，本研究で取扱う気体電極のように，気体，液体および固体の三相境界で反応が起るような場合には，反応物である気体が液体と固体の接触部へ達しなければならないため，固体の濡れに関する性質が電極性能に大きな影響を及ぼす。さらに，活性炭のような無定形炭素では，六角網目状の層面の端の部分に酸素や水素のような異種原子が結合し，いわゆる表面化合物を形成しており，このような表面化合物，特に表面酸化物が炭素の吸着性や触媒的性質と密接に関係することが知られている。<sup>3), 4)</sup> 例えば，炭素による酸や塩基の吸着は古くから研究されてきた問題であり，炭素表面に存在する酸性酸化物や塩基性酸化物の構造に関して種々の説が提出されている。<sup>5)</sup> 炭素はまた  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $\text{NO}_2^-$ ， $\text{SO}_3^{2-}$ ， $\text{AsO}_2^-$  などの空気酸化に対して触媒作用を示すが，その触媒活性は表面酸化物の存在に関係すると言われている。炭素による過酸化水素の接触分解反応も表面の化学的性質に依存する。このように，炭素の吸着剤としての性質や触媒的性質と表面化合物の関係を明らかにすることは興味ある問題であるが，炭素の細孔が極めて小さいことによる立体化学的な因子や各種の表面化合物が一緒に存在するという複雑さのため，その化学構造が十分に解明されるまでには至っていない。

このような観点より、本研究の第1編では最近、エネルギー変換の立場から水素の電力への変換装置として注目されている燃料電池の水素極や酸素極のような気体電極に対する電極触媒あるいは電極基板として炭素を用いる場合を例として取り上げ、電極としての性能に影響を及ぼす因子を明らかにし、さらに性能を高めるための方法を検討した。すなわち、第1章では気体電極において重要な因子となる濡れの問題を取り扱い、多孔質炭素の濡れを測定する方法および濡れを防止するための処理法を検討した。第2章では炭素を酸素極用触媒として用いる際の酸素還元反応に対する活性度と炭素表面の酸・塩基特性の関係を明らかにし、さらに防水処理の影響についても検討を加えた。

一方、吸着剤や触媒としての炭素の実用面に目を向けると、最近、排水処理や排ガス処理の分野において活性炭が広く使用されるようになってきている。中でも大量の活性炭を使用することおよび社会的重要性の大きさなどの点から注目されるのは排煙脱硫への活性炭の応用である。<sup>6),7),8)</sup>これは石炭や重油の燃焼排ガスの脱硫プロセスの一つで、排ガスを活性炭充填層に通すことによって二酸化硫黄を吸着除去しようとするものである。この活性炭吸着法排煙脱硫プロセスは活性炭上に生成する硫酸の脱離方法によっていくつかの種類に分けられるが、<sup>9),10)</sup>これらに共通して次のような問題点がある。すなわち、活性炭による二酸化硫黄の吸着（活性炭を触媒とする二酸化硫黄の接触酸化）の速度が遅いため大量の活性炭が必要であり、従って極めて大きな装置を建設しなければならないこと、吸着・脱離の繰返しによって活性炭の性能が次第に劣化すること、さらに活性炭が機械的に粉化したり化学的に消耗することである。従って、吸着性能がよく、寿命の長い活性炭をいかにして安く製造するかということが、活性炭吸着法排煙脱硫プロセスの実用化の鍵となる。<sup>11)</sup>ところで、石炭や重油の燃焼排ガスのように酸素および水蒸気が存在するような条件において、二酸化硫黄は炭素上で触媒的に酸化され、硫酸となって蓄積されることが知

られている。炭素は単なる吸着剤ではなく、この反応に対する触媒の働きをする。従って、排煙脱硫用としてすぐれた活性炭を作るためには、このような触媒反応の性質を解明することが必要である。

このような観点より、本研究の第2編では酸素および水の存在下での二酸化硫黄の接触酸化反応およびこの反応に対する炭素の触媒特性について検討した。第1章では、現在の我国における排煙脱硫の現状と其中での活性炭吸着法排煙脱硫プロセスの問題点を明らかにし、炭素上での二酸化硫黄の接触酸化反応に対して電気化学反応機構の可能性を考察した。第2章では炭素上での二酸化硫黄の接触酸化反応の機構を解明するための前段階として、炭素の代りに白金を用い、電気化学的な実験方法の適用を試みた。第3章においては粉末状の炭素を硫酸中に分散させ、懸濁電極の形で電気化学測定を行い、各種の処理を施した炭素の電気化学的特性と二酸化硫黄の接触酸化に対する触媒的性質の関係を調べた。さらに第4章では活性炭充填層における二酸化硫黄吸着特性を化学工学的に解析し、第3章で得られた電気化学的特性と対比した。そして、以上の結果および第1編第2章で取扱った酸素の電気化学的還元反応に関する結果を関連づけ、炭素上での二酸化硫黄の接触酸化反応の機構を検討し、この反応に対する炭素の触媒特性と炭素の表面化合物の関係を考察した。

本研究によって得られた結果は、燃料電池用のすぐれた電極を開発するために、あるいはまた排煙脱硫用としてすぐれた活性炭を製造し、効果的な再生処理を行うために有用な資料を提供するものであり、さらに広く炭素を吸着剤や触媒として利用する際にも役立つものと信ずる。

## 文献

- 1) 水島三知，岡田純，“炭素材料”，共立出版（1969）.
- 2) J.W. Hassler 著，織田孝，江口良友共訳，“活性炭”，共立出版（1966）.
- 3) J.S. Mattson, H.B. Mark, Jr., "Activated Carbon", Marcel Dekker, Inc., New York (1971).
- 4) 白崎高保，本名幸作，炭素，1972 (No.70)，86.
- 5) B.R. Puri, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol.6, p.191, P.L. Walker, Jr., Ed., Marcel Dekker, Inc., New York (1970).
- 6) 関 道治，化学工学，35，1274（1971）.
- 7) M. Hartman, J.R. Polek, R.W. Coughlin, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 67[115]，7（1971）.
- 8) 菱沼孝夫，ケミカル・エンジニアリング，18，998（1973）.
- 9) 緒方雅彦，山口隆章，高橋璋，漁 一，“重油・排煙脱硫技術”，日刊工業新聞社（1971）.
- 10) 別冊化学工業，15〔2〕，（1971）.
- 11) 黒沢慶二，化学工場，15〔11〕，77（1971）.



## 第1編 炭素の濡れと触媒的性質に関する研究

### 第1章 多孔質炭素の濡れと防水処理\*

#### 第1節 緒言

燃料電池水素極や酸素極のように気体を電池活物質とする多孔質電極は、気体の電気化学的酸化反応あるいは還元反応に対する触媒作用がすぐれていると同時に、電解液によって完全に濡らされないという二つの性質が要求される。後者の性質をうるために、一般に多孔質電極に防水処理を施す方法がとられている。この種の防水処理の効果を系統的に調べるために、多孔質電極の濡れを定量的に測定する方法が提案されている。<sup>1)</sup> すなわち、多孔質電極の気体側に圧力をかけ、電極を通して電解液側へ気体を吹き出して、電極中を流れる気体の流量と電極中での圧力差の関係を実験的に求めると、気体が液中に吹き出るのに必要な最小の圧力差が求まり、この値を多孔質電極の濡れの尺度と見なすことができる。本研究ではこの方法を適用して種々の防水処理を施した多孔質炭素極のぬれの変化を追跡し、この結果に基づいて多孔質電極用防水剤および防水処理方法に対して系統的な検討を加えた。さらに多孔質炭素をフッ素ガスで処理することにより炭素表面にフッ化炭素を生成させ、防水性を与える方法についても検討した。なお、本研究では対象として水素極を選んだ。

#### 第2節 実験方法

多孔質電極を通して気体を液中に吹き出すとき、この物質が液に濡れやすいほど大きな圧力が必要である。気体の流量と多孔質電極中の圧力差の

---

\* この章の内容については、電気化学, 34, 445 (1966) および電気化学, 41, 162 (1973) に発表。

関係が直線的である場合には、この直線を流量ゼロに外挿することによって気体が液中に吹き出るのに必要な最小の圧力差を求めることができる。そしてこの値を濡れの尺度と見なすことができる。<sup>1)</sup> しかし、流量の小さい時には、多孔質電極の孔径の不均一性のため、流量と圧力差の関係が直線からずれ、再現性も悪くなる。一方、後で述べるように、一定流量での圧力差を比較することによっても濡れの難易を十分比較できることがわかったので、ここでは一定流量での圧力差を濡れの尺度とすることにした。

多孔質電極には、白金触媒を添加した多孔質炭素（孔の平均径  $60\mu$ ，気孔率  $50\%$ ，見掛け比重  $1.06$ ）に種々の防水剤で処理を施したものをを用い、電解液には  $30^{\circ}\text{C}$ ， $5\text{N}-\text{KOH}$  溶液を用いた。電極の形状、電極保持器および水素の流量と圧力差の関係を求めるための装置の略図を図 1 に示す。流量と圧力差の関係は、電流を流さない状態で、水素の流量を種々変化させて測定した。この際、圧力計の読みから電解液のヘッド差によ

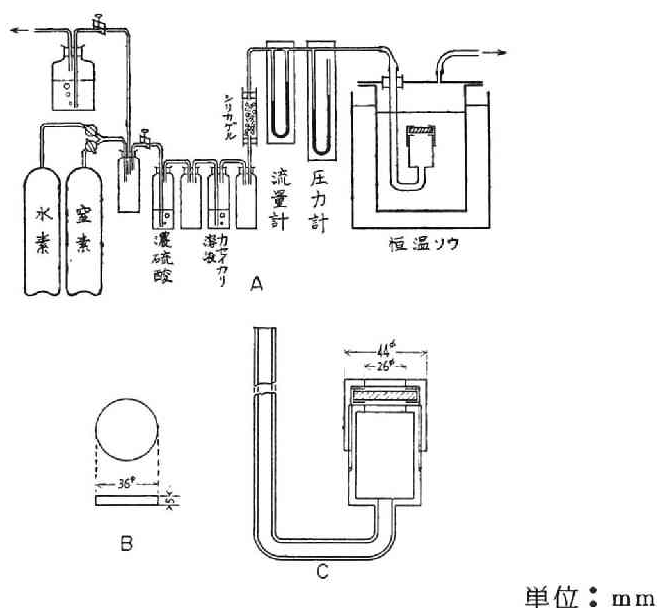


図 1 実験装置

A : 装置の略図 B : 多孔質炭素極 C : 電極保持器

る圧力を差し引いたものを多孔質極中での圧力差とした。さらに多孔質極を電解液中に浸漬放置し、浸漬日数と共に流量-圧力差線図がどのように変化するかを追跡した。

表 1 白金添加条件

含 浸 溶 液	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 g/10 ml-水	
含 浸 量	2.5 ml	
熱処理	温 度	370°C
	時 間	1 hr
	ふんい気	水 素

表 2 防水処理条件

防 水 剤	商 品 名	溶 媒	濃 度 (g/100 ml) 溶媒	含 浸			熱 処 理	
				温 度 (°C)	圧 力	時 間 (min)	温 度 (°C)	時 間 (min)
ポリスチレン	東洋ポリスチレン社製	ベンゼン	0.442	常温	減圧	10	—	—
ポリエチレン (ポリエチレンA)	ドーボレックス GP 表 3 参照	トリクロルエチレン	0.442	85~86	減圧	10	120	15
パラフィン	Merck 社製 融点 69~73°C	トリクロルエチレン	0.442	85~86	減圧	10	—	—
低分子フッ素化合物 ( $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCr}_2(\text{OH})\text{Cl}_4$ )	3M 社製 スコッチガード FC-149	{ 水 1 イソプロパノール 13 }	0.442	常温	減圧	10	100	5
高分子フッ素化合物* ( $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{COOCH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ ) <sub>n</sub>	3M 社製 スコッチガード FC-208	{ 水 55 アセトン 17 }	0.442	常温	減圧	10	140	5

分散液として使用

電極への白金添加は表 1 に示すような方法で行い、さらに防水処理は白金添加後、表 2 に示すような方法で行った。すなわち、各種の防水剤を溶媒に溶かしたものを多孔質極 1 個当たり 2.5 ml 添加し、風乾した。その後、数種の試料に対しては熱処理を施した。防水剤として、ポリスチレン、ポリエチレン、パラフィン、高分子フッ素化合物  $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{COOCH}_2\text{C}_3\text{F}_7 \end{array} \right]_n$  および低分子フッ素化合物  $[\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCr}_2(\text{OH})\text{Cl}_4]$  を用いた。また、ポリエチレンの場合には、添加するポリエチレン溶液の濃度、ポリエチレンの種類および熱処理条件の影響についても検討した。

多孔質炭素をフッ素化することによって防水処理を行う実験では、図 1 に示す多孔質炭素円板をニッケル製反応管の中に置き、一定組成のフッ素と窒素の混合ガスを流しながら一定の温度に加熱した。フッ素化による重量増加を求めるために、フッ素化の前後の試料の重さを測定した。また、フッ素化による炭素の電気抵抗の変化を調べるために、四探針法に準じて炭素試料の直径方向の電気抵抗を測定した。フッ素化した試料の防水能は、上に述べた方法に従って測定した。

### 第 3 節 種々の防水剤の添加による防水処理

図 2 に、ポリエチレンで防水処理を施した場合および防水処理を施さな

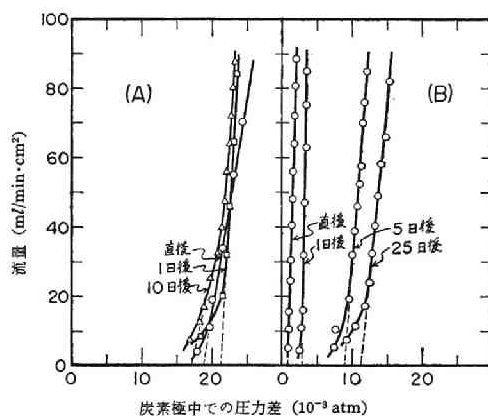


図 2 水素の流量と炭素極中での圧力差の関係

(A) 未処理 (B) ポリエチレン A で防水処理

い場合について、多孔質炭素極中を流れる水素の流量と炭素極中での圧力差の関係を示す。図 2 から、炭素極を電解液に浸漬することにより、流量－圧力差線図は浸漬日数と共に右へずれていくことがわかる。このことは、炭素極が次第に電解液に濡れていくため、炭素極中での水素の流れに対する抵抗が増大することに起因するものであろう。図 2 の流量－圧力差線図を流量ゼロの点まで外挿することにより、水素が電解液中に吹き出るのに

必要な最小の圧力差を求めることができる。しかし、水素の流れが定常状態に達するのにかなり時間がかかること、炭素極内の細孔が不均一であることなどのため、流量と圧力差の関係が必ずしも直線とならず、また再現性もよくなかった。これらの理由より一定流量における圧力差を比較する方が、流量ゼロに外挿した圧力差を比較するよりも好ましいことがわかった。この一定流量値はできるだけ小さい方が実際の状態に近くてよいと思われる。ここでは、再現性の許す範囲でできるだけ小さい値として、 $30 \text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$  という値をとり、この流量での圧力差をぬれの尺度とした。

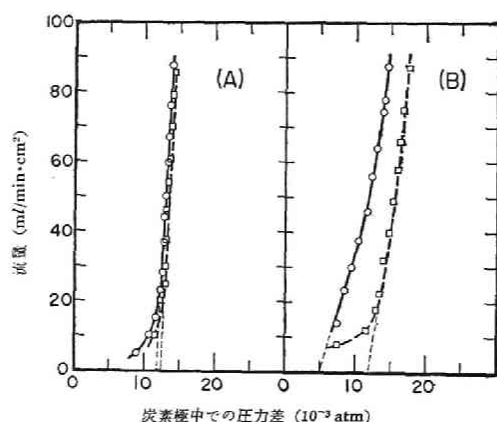


図3 水素の流量と炭素極中での圧力差の関係  
(パラフィン処理の場合のヒステレシス現象)

—○— 流量大→小の場合    —□— 流量小→大の場合

(A) ポリエチレンAで防水処理

(B) パラフィンで防水処理

図3に、ポリエチレン処理およびパラフィン処理を施した電極について、水素の流量を増していった場合および減らしていった場合に得られる流量—圧力差線図を示す。パラフィン処理の場合、著しいヒステレシス現象が見られた。他の防水剤で処理した場合には、図3のポリエチレン処理の例に示されるように、ヒステレシス現象はほとんど見られなかった。パラフィ

ン処理の場合に見られるヒステレシス現象は，一旦，孔の中に侵入した電解液が，水素の流量が増しても追い出され難いことを示している。このようなヒステレシス現象を示すものでは，流量を増していった場合の圧力差を比較する方がより妥当と思われる。

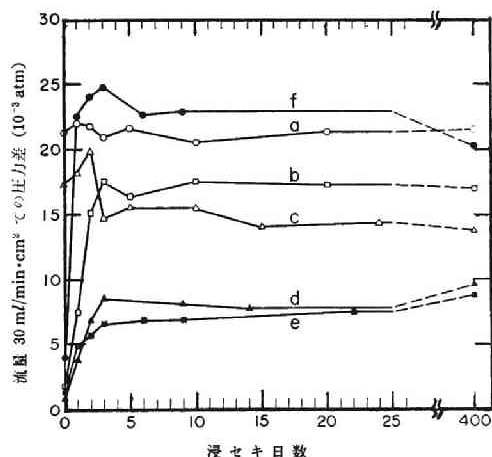


図4 浸セキ日数による炭素極のぬれの変化

- a : 未処理                      b : ポリスチレン  
c : パラフィン                d : ポリエチレン(A)  
e : 高分子フッ素化合物      f : 低分子フッ素化合物

図4に，種々の防水処理を施した炭素極に対して，流量  $30 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$  における圧力差と浸漬日数の関係を示す。<sup>\*1</sup> ただし，パラフィン処理の場合は，上に述べたように，ヒステレシス現象が著しいので，流量を増していった時の値をとった。図よりわかるように，電解液に浸漬することにより炭素極は次第に濡れていくが，約20日で濡れは定常状態に達し，その後長時間浸漬した後もほとんど変化しなかった。このような事実より，本研究で用いた方法によれば，20日程度の短期間の測定から濡れの長期的性質をかなりよく予測することができるように思われる。図4より，本研

\* 1 本研究では同一の処理を施した試料2個に対して測定を行い，それぞれに対する結果の平均を採用したが，2個の試料に対する再現性はかなり良好であった。

究で用いた防水剤のうちでは、ポリエチレンおよび高分子フッ素化合物が最もすぐれていることがわかる。パラフィンやポリスチレンはある程度防水効果を示すがあまりすぐれておらず、低分子フッ素化合物では防水効果が認められなかった。このようにフッ素化合物でも高分子化合物でなければ防水効果を示さないことがわかる。また、ここで用いた高分子化合物について、電解液浸漬後5日まではその防水効果は非常によいが、その後急激に悪くなることが報告されている。<sup>1)</sup> これに対して本研究では、その防水効果は長期間にわたって非常にすぐれているという結果が得られた。これは、先の研究では高分子フッ素化合物の分散液を炭素極に含浸後風乾したままで試験しているが、本研究ではさらに表2に示すような熱処理を施したため、高分子フッ素化合物の炭素への付着力が増大し、脱離しにくくなったためと思われる。<sup>\*2</sup>

ポリエチレン処理についてさらに検討を加えた。ポリエチレンとして表

表3 各種ポリエチレンの性質

記 号	商品名	種 類	比重	メルトイン デックス	融点(℃)
ポリエチレンA	スミカセン G701	高圧法ポリ エチレン	0.92	7	111
ポリエチレンB	スミカセン G801	高圧法ポリ エチレン	0.92	20	111
ポリエチレンC	ハイゼックス 1000J	低圧法ポリ エチレン	0.95	5~6	125~132

3に示す3種のものを用いた。まず、ポリエチレンAを用いた場合の熱処理温度について検討した。図5に、ポリエチレンAの1%トリクロルエチ

---

\*2 高分子フッ素化合物は防水剤としてすぐれているが、溶媒がないため分散媒に分散させた状態で使用しなければならない。そのため、本研究で用いた炭素極のように孔径60 $\mu$ 程度の孔の中に含浸することはできたが、実際の燃料電池極板では孔径が数 $\mu$ であり、このような微細な孔には含浸することができなかった。従って、実用面ではポリエチレンに比べるとかなり劣るものと思われる。

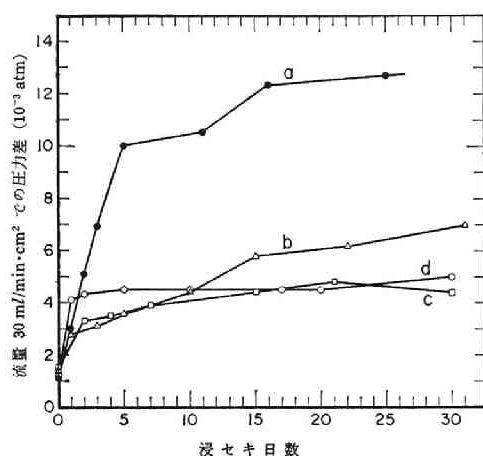


図5 ポリエチレン処理における熱処理温度の影響

ポリエチレン：A

a：熱処理せず b：100℃ c：120℃

d：150℃

レン溶液を含浸後風乾した電極に対して、熱処理しないもの、100℃、120℃および150℃で熱処理したものの濡れの変化を示す。図5から、熱処理によって防水能が向上することがわかる。100℃より120℃あるいは150℃で熱処理したものの方がすぐれているが、120℃と150℃の差はないようである。ポリエチレンAの融点は111℃であるから、融点より少し高い温度で熱処理を施すことにより、炭素上でポリエチレンが融解し、強固な密着性の膜を作るため、防水能が向上するものと思われる。同様のことがほかのポリエチレンについても観察された。また、高分子フッ素化合物について熱処理が有効なことは前述の通りである。

次に、ポリエチレンで防水処理を施す場合に、含浸するポリエチレン溶液の濃度によって防水能がどのように変わるかを検討した。図6に、ポリエチレンAの0.05～2%トリクロルエチレン溶液で防水処理した電極を6日間電解液に浸漬した後の結果を示す。図6より、ポリエチレン処理の場合、その濃度があまり薄いと十分な防水効果が得られないが、1%より



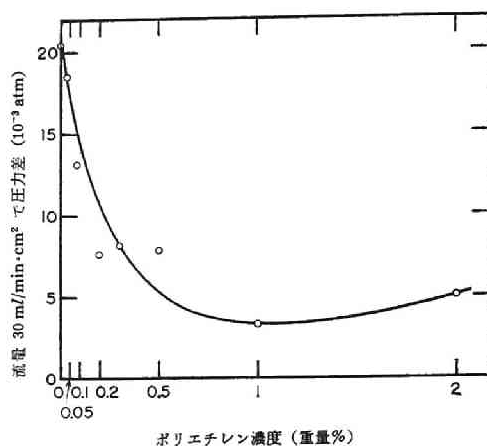


図 6 ポリエチレン濃度の影響（電解液に 6 日間  
浸セキ後の結果）  
ポリエチレン：A

濃くなると防水能はほとんど変わらないことがわかる。この事実は，電極に添加する防水剤の量が多くなると放電時の分極が大きくなるという事実とあわせて考えれば，防水剤の濃度に最適値があることを示すものである。

次に，ポリエチレンの種類によって防水能がどのように変わるかを検討した。すなわち，高圧法ポリエチレンおよび低圧法ポリエチレンの比較および重合度の異なるものの比較を行った。高圧法ポリエチレンは枝分れの多い分子構造を持ち，結晶化度が低く，従って低密度，低融点である。これに対して低圧法ポリエチレンは枝分れの少ない直鎖状の分子構造を持ち，結晶化度が高く，従って高密度，高融点である。両者の物性を表 3 にまとめて示す。図 7 に，ポリエチレン A，B および C で防水処理した電極について浸漬日数に対する濡れの変化を示す。それぞれの処理条件は表 4 の通りである。ポリエチレン C で処理したものは，電解液に浸漬後約 15 日までは非常に濡れにくいだが，その後防水能が低下した。一方，ポリエチレン A で処理したものは約 15 日まではポリエチレン C に劣るが，それ以後はすぐれており，長期にわたって非常に安定な防水効果を示した。このよう

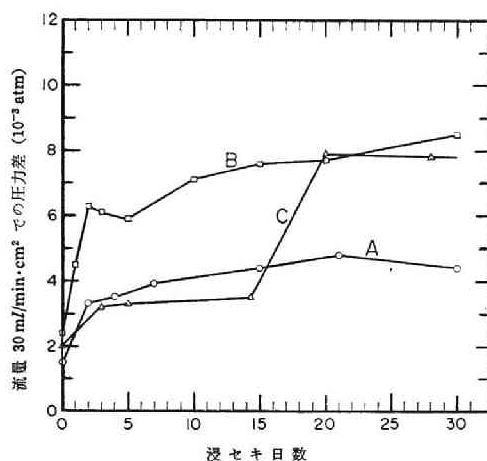


図 7 各種ポリエチレンによる防水処理の比較

A, B, C : ポリエチレン A, B, C

表 4 各種ポリエチレンによる防水処理条件

防 水 剤	溶 媒	濃度 (wt %)	含 浸			熱処理	
			温 度 (℃)	圧 力 (atm)	時 間 (min)	温度 (℃)	時間 (min)
ポリエチレンA	トリクロル エチレン	1	85～86	1	40	120	15
ポリエチレンB	トリクロル エチレン	1	86～87	1	40	120	15
ポリエチレンC	キシレン	1	129～130	1	40	150	15

な現象から、ポリエチレンの防水能は、ポリエチレンAのように枝分れの多い構造のものよりポリエチレンCのように直鎖状のものの方がすぐれているが、後者は電極面への密着性の点で前者より劣るため、長期間の使用に対して安定性が乏しいものと思われる。次にポリエチレンの重合度について検討した。一般に重合度に関係する量としてポリエチレンの流れ特性を示すメルトインデックスが用いられ、その値は重合度が大きいほど小さ

い。図7において同じ高圧法ポリエチレンであるポリエチレンAとBを比較すると、メルトインデックスの小さいポリエチレンAの方がすぐれた防水能を示している。従って、重合度の大きいポリエチレンの方がよいことがわかる。

#### 第4節 多孔質炭素の部分フッ素化による防水処理

前節で、多孔質炭素電極に対する防水剤として高分子フッ素化合物が良好な防水効果を示すことを述べた。一方、ポリテトラフルオールエチレン（テフロン）と白金黒から燃料電池用の電極を作る技術が開発されている。<sup>2)</sup> このように、ある種のフッ素化合物は防水剤としてすぐれた性質を持っているが、適当な溶媒が無いため、添加方法に特別の工夫が必要である。ところで、フッ化物の熔融塩電解において、炭素陽極の表面に生成するフッ化炭素は、炭素陽極と電解液の間の濡れを悪くし、いわゆる陽極効果を引き起こすことが明らかにされている。<sup>3),4)</sup> 従って、炭素をフッ素ガスで処理し、炭素表面にフッ化炭素を生成させることによって、濡れにくい電極を作ることができるものと思われる。しかし、フッ化炭素は電気絶縁体であるので、フッ素化反応が進みすぎると炭素の電気抵抗が大きくなって都合が悪い。また、炭素の表面がフッ化炭素の皮膜で完全に覆われてしまうと、陽極効果の場合と同様に、電極として働かなくなるであろう。そこで、本研究では部分フッ素化による防水処理の可能性を調べるために、多孔質炭素を種々の条件でフッ素化し、その防水能と電気抵抗を測定した。フッ素化の程度を調べるために、フッ素化処理による重量変化も測定した。

種々の条件でフッ素化した多孔質炭素の防水能、電気抵抗およびフッ素化による重量増加を表5に示す。フッ素化の際のフッ素濃度が高いほど、反応温度が高いほど、そして反応時間が長いほど炭素の防水能が高くなる一方、電気抵抗が大きくなった。120℃の温度では、むしろ水に濡れやすい表面化合物が生成するようであった。 $F_2:N_2=1:5$ のガス雰囲気

表5 種々の条件でフッ素化した多孔質炭素の防水能，  
電気抵抗およびフッ素化による重量増加

反 応 条 件			20日間浸漬 後の濡れ* ( $10^{-3}$ atm)	電気抵抗 ( $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ )	フッ素化によ る重量増加 (%)
ガス雰囲気 ( $\text{F}_2:\text{N}_2$ )	温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時 間 (min)			
1:10	260	60	9.2	8.2	1.1
1:5	260	30	4.3	9.2	1.1
1:5	260	60	6.2	8.1	1.5
1:5	260	90	3.2	8.8	2.0
1:5	260	180	1.7	15.9	4.0
1:5	120	60	26.5	8.2	0.0
1:5	310	60	2.0	58.6	5.9
1:1	260	60	1.7	15.7	3.8
未 処 理			22.0	7.2	0.0

\* 水素流量  $30\text{ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ における圧力差

で， $310^{\circ}\text{C}$ で60分処理すると，重量は5.9%も増加し，電気抵抗は元の炭素の8倍になった。このように苛酷な反応条件では，フッ化炭素の生成が炭素表面だけでなく，実質部分にまで及んでいるものと思われる。 $\text{F}_2:\text{N}_2=1:5$ のガス雰囲気で， $260^{\circ}\text{C}$ で30～60分処理した炭素は，図4のポリエチレン処理および高分子フッ素化合物処理試料に比べてまさるとも劣らない防水能を示した。しかもその電気抵抗は元の炭素とほとんど変わらなかった。

このように，炭素の部分フッ素化による防水処理は，多孔質電極に対する防水処理方法として実用面ですぐれた結果をもたらすことが期待される。

## 第5節 結論

多孔質炭素極の気体側から液体側へ気体を流す際の炭素極中での圧力差が電極の濡れの尺度になるという考えのもとに，水素極に対する種々の防

水剤および防水処理方法を検討し、次のような結論を得た。

本研究で用いた方法によれば、20日程度の短期間の実験より、1年以上の長期にわたる防水能をかなりよく予測できる。

多孔質炭素極の防水剤としては、ポリエチレンおよび高分子フッ素化合物  $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{COOCH}_2\text{C}_3\text{F}_7 \end{array} \right]_n$  がすぐれているが、後者は適当な溶媒がないため、電極に添加し難いという欠点を持つ。これらに対してパラフィンやポリスチレンは防水能がかなり劣る。

防水剤の添加濃度には最適濃度が存在する。また、防水剤添加に際して、防水剤の融点より少し高い温度で熱処理し、電極に密着させる必要がある。

高圧法ポリエチレンと低圧法ポリエチレンを比較すれば、後者は前者に比べて電解液に対する防水能はすぐれているが、電極に対する密着性がよくないため、長期安定性の面で劣っている。しかしこの欠点は電極の構造や添加方法の改良により改善できるものと思われる。また、ポリエチレンの重合度については、重合度の大きいものの方が防水能がすぐれている。従って、重合度が大きく直鎖状の構造をもつポリエチレンを電極に十分密着させた状態で用いるのが最もよい。

最後に、多孔質炭素をフッ素ガスで部分フッ素化することにより炭素表面に水に濡れにくいフッ化炭素を形成させる方法を検討した結果、 $\text{F}_2 : \text{N}_2 = 1 : 5$  のガス雰囲気中、 $260^\circ\text{C}$  で30～60分フッ素化すれば、すぐれた防水能が得られ、しかも電気抵抗はほとんど変わらないことがわかった。

## 文献

- 1) 吉沢四郎，渡辺信淳，竹原善一郎，藤田清隆，電気化学，32，351 (1964)。
- 2) L.W. Niedrach, H.R. Alford, J. Electrochem. Soc., 112, 117 (1965)。
- 3) 渡辺信淳，藤井良彦，吉沢四郎，電気化学，31，611 (1963)。
- 4) 渡辺信淳，小山義之，吉沢四郎，電気化学，31，756 (1963)。

## 第2章 酸素の電気化学的還元反応に対する炭素の触媒特性\*

### 第1節 緒言

燃料電池酸素極は酸素の電気化学的還元反応に対するすぐれた触媒作用と同時に、電解液に濡れにくい性質が要求される。本章では、種々の条件で賦活処理した炭素の過酸化水素の接触分解に対する触媒能、酸・塩基吸着特性および水蒸気吸着特性を調べ、これらの諸特性と酸素極としての活性度の関係を検討した。さらに、防水処理の影響についても検討した。

### 第2節 実験方法

原料炭素として触媒を添加していない汙紙炭および焼結炭を用い、これらを空気、二酸化炭素あるいはアンモニアの雰囲気中で処理温度および処理時間を種々変えて賦活した。汙紙炭は定量用汙紙（東洋汙紙 No. 5A）を窒素雰囲気中、500℃で炭化し（2時間で500℃まで加温し、その後500℃で1時間保持）、500 mesh に粉碎したものであり、焼結炭は表1に示す3種の多孔質炭素で、触媒添加および賦活処理を施していない

表1 種々の焼結炭の特性

焼結炭	多孔度 (%)	平均孔径 ( $\mu$ )	見掛け密度 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	電気抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	破壊強度 ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )
A	50	1~0.1	0.76	0.058	43
B	50	1~0.1	1.41	0.064	257
C	50	20	1.06	0.090	90

ものである。焼結炭の見掛けの表面積は $16.9\text{ cm}^2$ であった。（体積は $3\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.7\text{ cm} = 4.2\text{ cm}^3$ ）

---

\* この章の内容については、電気化学, 37, 710 (1969) に発表。

汙紙炭 (2.5 g) または焼結炭を一定温度の電気炉中で流量 100 ml/min の賦活ガス通気下で熱処理し、賦活を行った。その後、窒素を 200 ml/min の速度で通気し、冷却した。

防水処理は、ポリエチレン (スミカセン G701: 高圧法により製造されたもので、密度 0.92 g/cm<sup>3</sup>, メルトインデックス 7, 融点 111℃) あるいはパラフィン (Merck 社製, 融点 69~73℃) のトリクロルエチレン溶液を用いて次のようにして行った。トリクロルエチレン 100 ml と一定量のポリエチレンあるいはパラフィンを還流冷却器をつけたフラスコに入れ、水浴上で加熱し、完全に溶解させた。この中に試料炭素を投入し、86~87℃で1時間加熱したのち吸引汙過し、約60℃で20時間乾燥した。処理前後の試料の重量差より、防水剤の添加量を求めた。

上に述べたような種々の処理を施した炭素について以下の測定を行い、測定値を比較検討した。なお、比較のために、市販の粉末活性炭 (ヤシ殻炭を水蒸気賦活したもの) についても測定を行った。

試料炭素の表面積は、液体窒素温度における窒素の吸着量から BET 法に基づいて算出した。

炭素による過酸化水素の接触分解速度を次のようにして測定した。30℃の恒温槽に入れた反応容器中に 5 N-KOH 100 ml と試料炭素 0.5 g を入れ、試料炭素が十分に分散したのち、3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 ml を加え、発生する酸素の量をガスビュレットで測定した。なお、水酸化カリウム溶液にはあらかじめ酸素を十分に飽和し、また測定中はマグネチックスターラーで溶液を攪拌した。

炭素によるジフェニルグアニジンおよび安息香酸の吸着量を次のようにして測定した。ジフェニルグアニジンあるいは安息香酸の 0.01 N エタノール溶液 50 ml に試料炭素 0.5 g を入れ、30分振とうしたのち、一定温度で一定時間放置して吸着を行わせた。そして炭素を汉別し、汉液の一定量を 0.01 N-HCl あるいは 0.01 N-NaOH で滴定し、空試験との差

より吸着量を求めた。滴定にはガラス電極 pH メーターを用いて滴定曲線を描き、中和点を求めた。

各試料炭素の濡れに関する性質を調べる目的で、水蒸気吸着等温線を求めた。硫酸上の水の飽和蒸気圧が硫酸濃度により異なることを利用して、<sup>1), 2)</sup> 種々の濃度の硫酸を入れたデシケータの中に試料炭素を入れた秤量びんを置き、30℃で24時間放置したのちの炭素の重量を測定し、元の重量との差をその水蒸気圧での水蒸気吸着量とした。空気中の酸素による酸化を防ぐため、デシケータ中に窒素を満たし、また、デシケータ内部と大気を毛細管でつなぎ、圧力が1 atm に保たれるようにした。

各試料炭素の酸素極としての電気化学特性を調べる目的で、渡辺<sup>3)</sup>が行ったパルスによる分極測定を試みた。使用した装置を図1に示す。電極

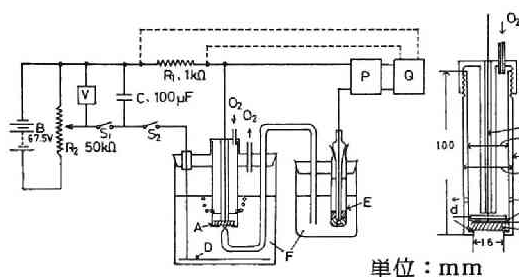


図1 パルス分極測定装置

- |                 |                  |
|-----------------|------------------|
| A : 試料電極        | D : 対極 (Ni)      |
| E : Hg/HgO 照合電極 | F : 5N-KOH (30℃) |
| P : 電位差計        | Q : オシロスコープ      |
| V : 電圧計         |                  |
| a : 炭素粉末        | b : スパイラル状白金線    |
| c : プラスチック押え板   | d : 汙布           |
| e : プラスチック管     | f : 白金線          |

ホルダーの下部に試料炭素 0.5 g (厚さ 2 ~ 3 mm) をつめ、白金線をその中に埋め込んでリードをとり、その上から径 1 mm の多数の孔を有する押



え板を堅く押えつけた。電解液に接する部分の見掛けの電極面積は  $2\text{cm}^2$  であった。電解液には酸素を十分に飽和した  $5\text{N-KOH}$  を用いた。試料炭素をホルダーに充填したのち、吸引ポンプを用いて十分に電解液を試料炭素にしみ込ませ、電極ホルダーを測定槽の中に設置し、酸素を吹き込みながら  $24$  時間放置してから測定を行った。パルス発生装置はコンデンサー  $C$  の充電回路と放電回路より成っており、充電用スイッチ  $S_1$  および放電用スイッチ  $S_2$  (水銀スイッチ) の開閉により試料電極にパルスを加えた。パルスを加えた時の電極電位を酸化水銀電極を基準としてオシロスコープで測定した。コンデンサー容量  $C$ 、直列抵抗  $R_1$  および充電電圧  $E$  ( $V$  の読み) は、電位が水素発生電位にまで到らない範囲でできるだけ各試料炭素の特性が顕著に現われるようにするために、パルスのせん頭電流  $50\text{mA}$ 、時定数  $0.1$  秒となるように、 $C = 100\mu\text{F}$ 、 $R_1 = 1\text{k}\Omega$  および  $E = 50\text{V}$  とした。

各種焼結炭の酸素極としての特性を調べる目的で、酸素吸着量の比較値と酸素極として放電させた場合の限界電流密度の比較値の測定を行った。酸素吸着量は酸素を十分に吸着した焼結炭の放電容量を測定することによって求めた。すなわち、酸素で飽和した  $30^\circ\text{C}$  の  $5\text{N-KOH}$  中に焼結炭を浸漬し、酸素を通じながら  $30$  分放置することによって酸素を十分に吸着させたのち、電解液をできるだけ振り切り、酸素を完全に除去したアルゴン雰囲気中にある  $5\text{N-KOH}$  中に移し、一定電流 ( $2\text{mA}$ ) で放電し、酸素極としての容量を求めた。限界電流密度は、酸素を飽和した  $30^\circ\text{C}$  の  $5\text{N-KOH}$  中で焼結炭を定電流でカソード分極し、定常状態における見掛けの電流密度に対する電極電位を測定して描いた電流・電位曲線から求めた。

### 第3節 過酸化水素の接触分解に対する触媒作用

アルカリ溶液中での酸素の電気化学的還元反応は Berl<sup>4)</sup> によると、



という反応式に従って進行する。吉沢ら<sup>5)</sup>はこの反応の律速段階が酸素の電極面への吸着過程と(2)式で示される過酸化水素イオンの分解反応であることを示している。ここでは、(2)式で示される過酸化水素の接触分解反応に対する種々の炭素の触媒活性について検討した。

過酸化水素の分解が一次反応で起ると仮定すると、反応速度式より次の式が導かれる。

$$\log(a - x) = -\frac{k}{2.303} t + c \quad (3)$$

ここで、 $a$  は過酸化水素の初期濃度、 $x$  は分解による過酸化水素濃度の減少量、 $k$  は反応速度定数、 $c$  は定数である。(3)式を用いることにより、酸素発生量の測定から、過酸化水素分解反応の速度定数を求めることができる。

最初に過酸化水素の分解反応に対する攪拌速度の影響を調べた。図2にマグネチックスターラーの回転速度を3段階に変えた場合の過酸化水素の分解による酸素発生量を示す。図2から明らかなように攪拌速度の影響は非常に小さい。以下の実験では、マグネチックスターラーの回転速度を430 rpmとした。次に、試料炭素量と過酸化水素分解反応の速度定数の関係を図3に示す。これより、分解速度定数は炭素量に対して直線的に大きくなることがわかる。図3の直線の縦軸との交点は試料炭素の種類に関係なく、一定値となり、この値は炭素を入れない場合の過酸化水素の自然分解反応の速度定数 ( $0.975 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ) と一致した。

種々の炭素による過酸化水素の接触分解で発生する酸素量の経時変化を図4に示す。未処理炭や空気賦活炭の場合に、自然分解の場合より酸素発生量が少ないことは、この種の炭素が酸素を吸収することを意味している。

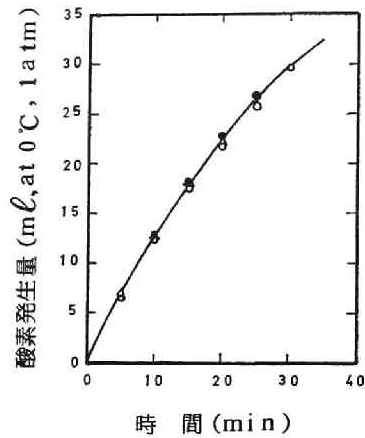


図2 過酸化水素の接触分解速度に対する攪拌速度の影響

炭素：市販ヤシ殻活性炭 0.2 g

溶液：5 N-KOH 100 ml + 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  4 ml

温度：30°C

攪拌速度 (k：分解反応速度定数)

●：130 r p m ( $k = 6.04 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ )

○：430 r p m ( $k = 5.76 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ )

△：1400 r p m ( $k = 5.73 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ )

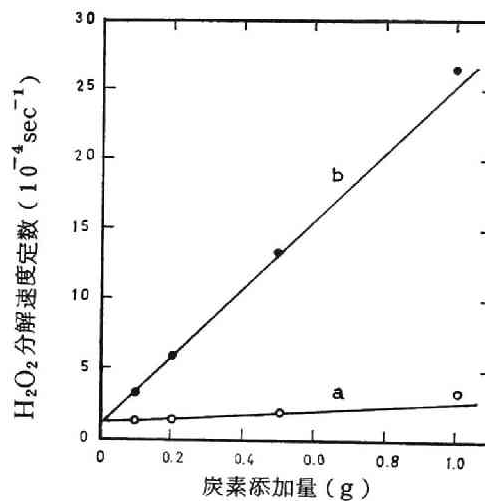


図3 炭素添加量と過酸化水素の分解速度定数の関係

溶液：5 N-KOH 100 ml + 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  4 ml

温度：30°C，攪拌速度：430 r p m

炭素 a：CO<sub>2</sub> 賦活性炭 (800°C, 4 hr)

b：市販ヤシ殻活性炭

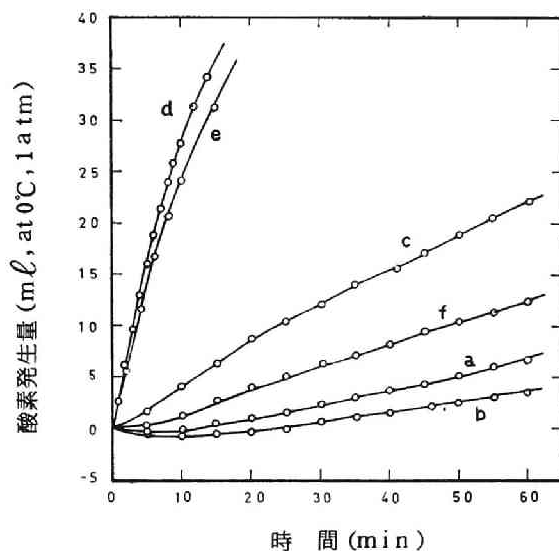


図 4 過酸化水素の分解による酸素発生量と時間の関係

炭素添加量：0.5 g

溶液：5N-KOH 100ml + 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  4ml

温度：30°C，攪拌速度：430 rpm

炭素 a：未処理汚紙炭

b：空気賦活性炭（400°C，2hr）

c： $\text{CO}_2$ 賦活性炭（800°C，4hr）

d： $\text{NH}_3$ 賦活性炭（800°C，4hr）

e：市販ヤシ殻活性炭

f：炭素添加せず

そこで炭素による酸素の吸収の模様を調べるために、酸素で十分飽和された水酸化カリウム溶液中に試料炭素を投入し、溶液上を1 atmの酸素雰囲気中に保持した状態で、溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、酸素の吸収量を測定した。空気賦活性炭の場合に得られた結果を図5 bに示す。過酸化水素の接触分解の実験において、実測される酸素吸収量（図5 曲線 a）は過酸化水素の分解により発生する酸素量から炭素による吸収量（図5 曲線 b）を差引いたものである。従って、過酸化水素の分解により発生する酸素量は図5の曲線 a と曲線 b を加えた曲線 c で示される。図4の結

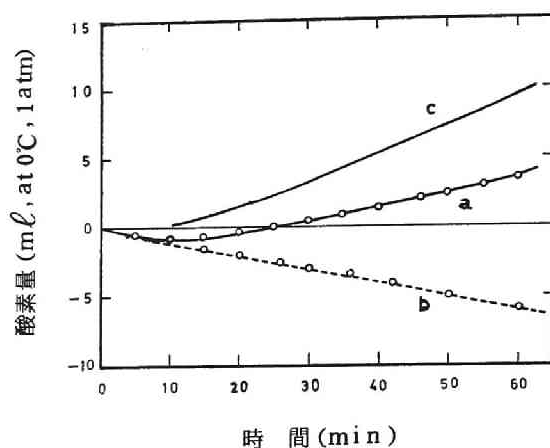


図5 過酸化水素の分解により発生する酸素量，炭素による吸収量および実測される酸素量の関係

炭素：空気賦活性炭（0.5 g）

溶液：5N-KOH 100ml（+3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  4ml）

温度：30℃ 攪拌速度：430 rpm

a： $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加時に実測される酸素発生量

b： $\text{H}_2\text{O}_2$ を添加しない時に実測される酸素吸収量

c： $\text{H}_2\text{O}_2$ の分解により発生する酸素量

果にこのような補正を施し， $\log(a-x)$ と $t$ の関係を求めると，きわめてよい直線関係が得られ，(3)式の妥当性が示された。この直線の勾配より計算した速度定数から，先に求めた過酸化水素の自然分解反応の速度定数を差引くことにより，各試料炭素による過酸化水素の接触分解反応の速度定数を求めた。

上のようにして求めた種々の炭素に対する速度定数を他のデータと共に表2に示す。未処理の沱紙炭および空気賦活性炭は過酸化水素分解能を示さないが，二酸化炭素賦活性炭はかなりの触媒能を示し，アンモニア賦活性炭は著しい触媒能を示すことがわかる。

表 2 種々の賦活処理を施した汚紙炭の特性

賦活処理方法	賦活時の重量減少 (%)	B E T 表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ジフェニルグアニジン吸着量** ( $10^{-4}\text{mol/g}$ )	安息香酸吸着量** ( $10^{-4}\text{mol/g}$ )	過酸化水素分解速度定数 ( $10^{-4}/\text{sec}\cdot\text{g}$ )	水蒸気吸着量*** ( $\text{mg/g}$ )
未 処 理 (汚紙炭)	—	2 9 3	0.0 0	0.2 1	0.0 0	6 9.0
空気賦活(400℃, 2hr)	3 9.3	3 3 2	0.9 2	0.5 4	0.0 0	1 6 5
CO <sub>2</sub> 賦活(800℃, 4hr)	1 5.9	4 1 3	0.1 3	1.1 0	1.7 8	1 3 9
NH <sub>3</sub> 賦活(800℃, 4hr)	2 1.0	5 1 9	2.9 8	3.6 2	1 4.2	1 9 4
市販ヤシ殻活性炭*	—	1 0 1 2	4.3 3	2.3 8	1 3.4	3 5 3

\* ヤシ殻炭を水蒸気賦活したもの

\*\* 3 0 ℃, 2 4 時間における吸着量

\*\*\* 3 0 ℃で純水の飽和蒸気圧下に 2 4 時間置いた時の吸着量

#### 第 4 節 炭素の酸・塩基吸着特性および水蒸気吸着特性

炭素の吸着および触媒特性は炭素表面の酸・塩基的性質と関係するといわれているので、ジフェニルグアニジン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ : 一酸塩基) および安息香酸 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) の吸着量を測定し、他の諸特性と比較検討した。また、炭素の水に対する濡れやすさは水の吸着に関係しているので、水蒸気吸着量の測定を行った。

図 6 に吸着温度および時間を変えた場合のジフェニルグアニジン吸着量の 1 例を示す。以下の実験では 3 0 ℃, 2 4 時間での吸着量を求めた。

表 2 に種々の炭素に対する B E T 表面積, ジフェニルグアニジン吸着量, 安息香酸吸着量および水蒸気吸着量を示す。4 0 0 ℃で空気賦活した炭素はかなり多くのジフェニルグアニジンを吸着し、表面に酸性酸化物が生成していることを示している。そして水蒸気吸着量がかなり大きいことから、水に濡れやすい性質を持っていることがわかる。二酸化炭素賦活炭では、ジフェニルグアニジン吸着量が小さいのに対して安息香酸吸着量が大きい

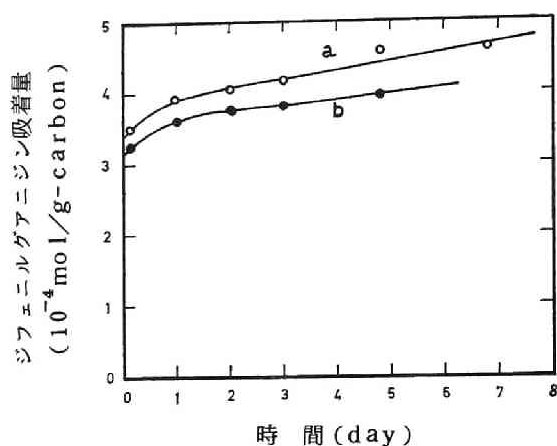


図6 活性炭によるジフェニルグアニン吸着量と  
浸漬時間の関係  
炭素：市販ヤシ殻活性炭  
温度 a：20℃， b：40℃

ことから、塩基性表面酸化物の存在が示される。一方、水蒸気吸着量は空気賦活性炭の場合より小さかった。アンモニア賦活性炭はジフェニルグアニンおよび安息香酸を共に多く吸着し、水蒸気吸着量も大きかった。

さらに、アンモニア賦活性炭の場合に、処理温度によって酸・塩基吸着特性および過酸化水素分解能がどのように変わるかを調べた。表3に示され

表3 種々の温度でアンモニア賦活した沱紙炭の特性\*

処 理 条 件	ジフェニルグアニン吸着量* ( $10^{-4}$ mol/g)	安 息 香 酸 吸 着 量* ( $10^{-4}$ mol/g)	過酸化水素分 解速度定数 ( $10^{-4}$ /sec·g)
500℃, 4hr	0.12	0.44	3.76
600℃, 4hr	0.20	0.72	4.38
700℃, 4hr	0.35	1.71	13.0
800℃, 4hr	2.98	3.62	14.0
900℃, 4hr	2.57	3.55	26.2

\* 測定条件は表2と同じ

るように、ジフェニルグアニジンおよび安息香酸の吸着量はいずれも 800 ~ 900℃での処理で最も大きくなり、過酸化水素分解能は 900℃での処理で最も大きくなった。

炭素による酸素の吸着は炭素表面の酸性表面酸化物に関係するといわれ、古くから塩基であるジフェニルグアニジンの吸着量が試験されてきた。<sup>6),7)</sup>しかし、空気賦活炭が二酸化炭素賦活炭に比べてジフェニルグアニジンを多く吸着するにもかかわらず、過酸化水素分解能が小さく、しかものちに述べるパルスによる分極特性が悪いことから、必ずしも酸性表面酸化物の多い炭素が酸素極としてすぐれているとはいえない。むしろ、表 2 の結果から塩基性表面酸化物が酸素極の特性に大きな役割を果たしていることが推察される。炭素の表面酸化物については、Shilow<sup>8)</sup>、Studebaker<sup>9)</sup>、Hallum<sup>10)</sup>、Steenberg<sup>11)</sup>、Garten<sup>12)</sup>らにより種々の構造が確認または推測されているが、どのような構造のものが酸素の電気化学的還元反応に関与するかということはまだ十分に明らかにされていない。Kolthoff<sup>13)</sup>は高温で賦活した炭素が、また、Walton<sup>14)</sup>は窒素を含む炭素がすぐれた過酸化水素分解能を持つことを示している。本研究で行ったアンモニア賦活の場合には、炭素表面に窒素を含む表面化合物が生成し、これが過酸化水素の接触分解に関与していることが推察される。

図 7 に種々の炭素に対する水蒸気吸着および脱着等温線を示す。表 2 の水蒸気吸着量は図 7 の飽和水蒸気圧における吸着量である。空気賦活炭では BET 表面積の割に水蒸気吸着量が多く、吸着等温線が比較的低圧の部分で立ち上がっており、炭素表面が濡れやすいことがわかる。一方、二酸化炭素賦活炭では BET 表面積の割に吸着量が小さく、吸着等温線が比較的高圧の部分で立ち上がっている。表 2 と図 7 を比較することにより、酸性表面酸化物を有する炭素は塩基性表面酸化物を有する炭素に比べて水蒸気を吸着しやすいことがわかる。従って電解液によって濡れにくく、しかも酸素極として活性な炭素を得るには、塩基性酸化物を表面に多くつくる



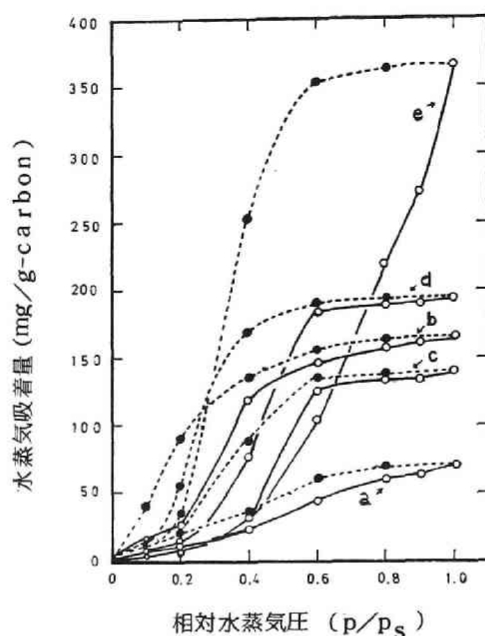


図7 種々の炭素に対する水蒸気吸着および脱着等温線

温度：30℃（純水の飽和蒸気圧  $p_s = 3.1824 \text{ mmHg}$ ）

炭素 a：未処理汙紙炭  
 b：空気賦活性炭（400℃，2hr）  
 c：CO<sub>2</sub>賦活性炭（800℃，4hr）  
 d：NH<sub>3</sub>賦活性炭（800℃，4hr）  
 e：市販ヤシ殻活性炭

—：吸着等温線， ----：脱着等温線

必要がある。また，空気賦活性炭，二酸化炭素賦活性炭およびアンモニア賦活性炭の吸着等温線において， $p/p_s = 0.6$  付近ですでに吸着量が飽和していることは，これらの炭素が細孔の多い構造を持ち，毛管凝縮が起っていることを示している。

Kolthoff<sup>13)</sup>は酸素処理した炭素が吸湿性の強いことを，またKing<sup>15)</sup>やPuri<sup>16)</sup>は化学吸着した酸素が水蒸気吸着量を増加させること，特に真空脱気の際に二酸化炭素として脱離する化学吸着酸素が顕著な影響を及ぼすことを示している。これらのことを本研究の結果と比較して考察すると，

400℃という比較的低温で空気処理した炭素において、化学吸着した酸素は酸性表面化合物を形成し、吸湿性を大きくするものと思われる。

次に、ポリエチレンやパラフィンを用いた防水処理による水蒸気吸着特性の変化を調べた。ポリエチレン処理の場合の水蒸気吸着および脱着等温線を図8に、また、ポリエチレンおよびパラフィン処理をした炭素のBET

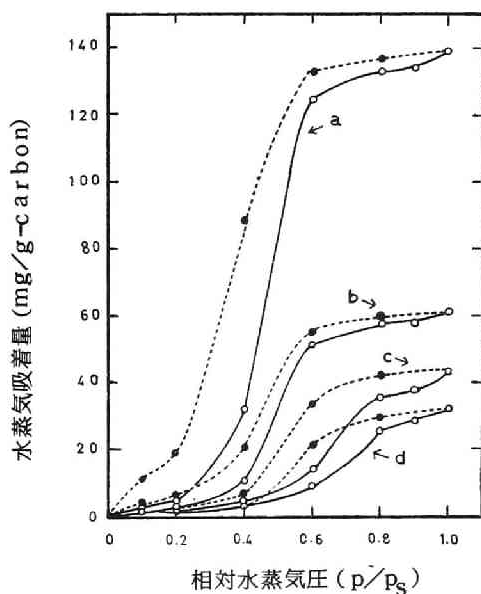


図8 ポリエチレンで防水処理した炭素に対する水蒸気吸着および脱着等温線

温度：30℃

炭素：CO<sub>2</sub>賦活性炭（800℃，4hr）

防水処理条件（表4参照）

- a：防水処理せず
- b：0.5%溶液で処理
- c：1.0%溶液で処理
- d：4.0%溶液で処理

表面積および水蒸気吸着量を表4に示す。防水処理により、水蒸気吸着量およびBET表面積はいずれも減少し、吸着等温線の立ち上がりの位置は

表4 ポリエチレンあるいはパラフィンで防水処理した  
二酸化炭素賦活炭の特性\*

防水処理条件		防水剤 添加量 (mg/g)	BET表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	水蒸気吸着 量 (mg/g)
防水剤	防水剤 濃度*** (wt %)			
未処 理		—	413	139
ポリエチレン (スミカセン G701**)	0.5	79	2.6	61.7
	1.0	122	3.1	43.5
	2.0	126	2.1	44.0
	4.0	203	3.7	31.8
パラフィン (Merck社製) (融点69~73℃)	0.5	112	3.2	37.2
	1.0	156	2.2	23.9
	2.0	158	2.5	34.5
	4.0	235	2.4	24.8

\* 測定条件は表2と同じ

\*\* 密度  $0.92\text{ g/cm}^3$ , メルトインデックス7, 融点  $111^\circ\text{C}$

\*\*\* トリクロロエチレン溶液中の重量%

高圧側へ移動した。この場合、防水剤の濃度が1%以上では、水蒸気吸着特性にさほど大きい影響が現われないことは、前章で述べた防水剤濃度に関する実験結果と一致している。

#### 第5節 酸素極としての電気化学特性

種々の炭素に対するパルス分極特性を図9に示す。原料汚紙炭や空気賦活炭では分極が大きく、その回復速度が非常に遅かった。一方、二酸化炭素賦活炭やアンモニア賦活炭では分極が小さく、その回復速度が速く、酸素極としての特性がよいことがわかる。ポリエチレンやパラフィンで防水処理したものは未処理のものより分極が大きく、その回復速度も遅くなった。しかし、1%程度のパラフィン溶液を用いて防水処理を施すことによ

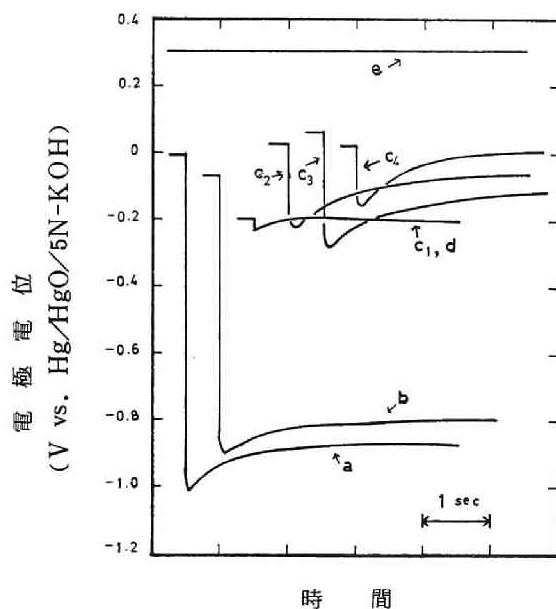


図9 種々の炭素に対するパルス分極特性

温度：30℃

炭素 a：未処理汚紙炭

b：空気賦活性炭（400℃，2hr）

c<sub>1</sub>～c<sub>4</sub>：CO<sub>2</sub>賦活性炭（800℃，4hr）

d：NH<sub>3</sub>賦活性炭（800℃，4hr）

防水処理条件

c<sub>1</sub>：防水処理せず

c<sub>2</sub>：1.0%ポリエチレン溶液で処理

c<sub>3</sub>：4.0%ポリエチレン溶液で処理

c<sub>4</sub>：1.0%パラフィン溶液で処理

e：O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>の平衡電位

って浸漬電位はかなり高くなり，酸素とOH<sup>-</sup>イオンの間の平衡電位に近づくことがわかる。すなわち，防水処理を施すことによって電流を流した時の浸漬電位からの分極は大きくなるが，浸漬電位そのものが高くなるので，総合的な酸素極としての特性が向上するものと思われる。

パルス分極法では，たとえばアンモニア賦活処理の場合の処理条件による電気化学特性の差を判断することは困難である。そこで，表1に示した

各種焼結炭を種々の温度のアンモニア雰囲気中で賦活処理し，それらの炭素の酸素吸着量および酸素極として用いた場合の限界電流密度の測定を行った。それぞれの結果を表5および表6に示す。いずれの炭素を用いても

表5 種々の温度でアンモニア賦活した焼結炭の酸素吸着量

焼結炭	酸素吸着量** (mA・min)			
	アンモニア賦活処理条件*			
	500℃	600℃	700℃	800℃
A	367	379	401	404
B	94	66	112	174
C	228	214	214	320

\* 処理時間は4時間

\*\* 酸素極（カソード）としての放電容量 (mA・min) によって表示

表6 種々の温度でアンモニア賦活した焼結炭(A)に対する酸素カソード還元反応の限界電流密度

賦活処理条件*	600℃	800℃	900℃
限界電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	1.45	1.20	2.20

\* 処理時間は4時間

900℃で処理した場合に酸素の吸着量が大きく，また限界電流密度も大きかった。既に述べたように，アンモニア賦活炭の過酸化水素分解能は900℃の処理で急激に大きくなっており（表3），炭素の酸素極としての活性度は過酸化水素分解能と密接な関連性を有することがわかる。表5において焼結炭の種類によって特性が大きく異なることは，炭素電極の構造が酸素極としての特性に対して重要な因子となることを示しており，さ

らにこの面からの詳細な検討が必要である。

## 第6節 結論

炭素を酸素極として用いる場合の賦活処理による炭素の活性度と防水能を検討する目的で、種々の賦活処理を施した汙紙炭のBET表面積，過酸化水素分解能，ジフェニルグアニジン吸着量，安息香酸吸着量，水蒸気吸着量，パルス分極特性を測定し，さらに種々の条件でアンモニア賦活した焼結炭の酸素吸着量および酸素の電気化学的還元反応の限界電流密度の測定を行い，次のような結論を得た。

400℃という比較的低い温度で空気処理した炭素は，ジフェニルグアニジンをかなり吸着するが，過酸化水素分解能が小さく，酸素極としての活性度がきわめて低い。一方，800℃で二酸化炭素賦活した炭素はジフェニルグアニジンよりも安息香酸を多く吸着し，かなりの過酸化水素分解能を示し，酸素極としての活性度が高い。従って，炭素の酸素極としての活性度は塩基性表面酸化物と密接な関係がある。

アンモニア賦活炭ではジフェニルグアニジンおよび安息香酸吸着量がいずれも大きく，過酸化水素分解能が大きく，酸素極としての活性度が高い。特に900℃で処理したものが最もよい。

炭素の吸湿性は酸性表面酸化物に関連し，酸性表面酸化物の多い炭素はど水を吸着しやすく，従って，濡れやすい。

炭素を防水処理することにより，酸素極としての活性度はいくぶん低下するが，浸漬電位が高くなるため，酸素極としての総合的な性能は向上する。

文献

- 1) Landolt-Börnstein, "Physikalisch-chemische Tabellen"  
(5. Auflage) Haupt-werk Bd.2, 297a, 297b (1923).
- 2) A. King, C.G. Lawson, Trans. Faraday Soc., 30, 1094 (1934).
- 3) 渡辺 潤, 細井 進, 小杉宏之, 電気化学, 30, 736 (1962).
- 4) W.G. Berl, Trans. Electrochem. Soc., 83, 253 (1943).
- 5) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 伊藤靖彦, 電気化学, 35, 27 (1967).
- 6) 西 朋太, 鈎 三郎, 桑島謙臣, GS News, 23, 92 (1954).
- 7) 松本智恵博, 西 朋太, 岡田辰三, 電気化学, 22, 612 (1954).
- 8) N. Schilow, H. Schatunowskaja, K. Tschmutow, Z. Physik. Chem.  
A149, 211 (1930); A150, 31 (1930).
- 9) M.L. Studebader, E.W.D. Huffman, A.C. Wolfe, L.G. Nabors, Ind.  
Eng. Chem., 48, 162 (1956).
- 10) J.V. Hallum, H.V. Drushel, J. Phys. Chem., 62, 110 (1958).
- 11) B. Steenberg, "Adsorption and Exchange of Ions on Activated  
Charcoal", Almqvist & Wiksells, Uppsala (1944).
- 12) V.A. Garten, D.E. Weiss, Aus. J. Chem., 8, 68 (1955); 10, 295,  
309 (1957); 12, 394 (1959).
- 13) I.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 54, 4473 (1932).
- 14) P.F. Bente, J.H. Walton, J. Phys. Chem., 47, 329 (1943).
- 15) E.C. Larsen, J.H. Walton, ibid., 44, 70 (1940).
- 16) A. King, C.G. Lawson, Trans. Faraday Soc., 30, 1094 (1934);  
32, 473 (1936).
- 17) B.R. Puri, K. Murari, D.D. Singh, J. Phys. Chem., 65, 37 (1961).

## 第2編 排煙脱硫用活性炭の二酸化硫黄吸着 特性に関する研究

### 第1章 活性炭吸着法排煙脱硫プロセスにおける活性炭の触媒 作用\*

#### 第1節 排煙脱硫の現状と活性炭吸着法の問題点

近年、二酸化硫黄による大気汚染が大きな社会問題となって来ている。二酸化硫黄は石油や石炭などの化石燃料の燃焼の際に発生し、また、金属精錬や硫酸製造過程あるいは製鉄における原料鉱石の焼結過程からも発生するが、現在、大気汚染の最大の原因となっているのは重油の燃焼に起因するものである。たとえば、1971年の我国の原油輸入量は2.2億klに及び、これに伴われる硫黄の量は300万tに達しているが、このうち硫黄として回収された量は34.4万tに過ぎない。<sup>1)</sup>(図1)残りの殆んどは二酸化硫黄として大気中に放出されたものであり、その量は我国における年間の硫酸製造量に匹敵する。原油中の硫黄分の約80%は重油(常圧残油)中に濃縮されるので、重油燃焼排ガスが最も大きな二酸化硫黄の発生源となっている。従来、このような二酸化硫黄による大気汚染を防止するために、低硫黄重油やナフサの使用、あるいは原油の生だきといった対策がとられて来たが、最近の石油の供給不足および価格高騰という事態を迎えて、石油の効率的利用という観点より、高硫黄重油の使用と脱硫の必要性が改めて認識されて来ている。

脱硫方法には大きく分けて重油そのものから硫黄分を除去する重油脱硫、重油をガスに分解してそのガスから硫黄分を除くガス化脱硫、および重油燃焼排ガスから二酸化硫黄を除く排煙脱硫があるが、現在、工業的に行われているのは重油脱硫と排煙脱硫である。図1に示した回収硫黄の殆んど

---

\* この章の内容については、硫酸と工業, 27 (8), 1 (1974) に発表。



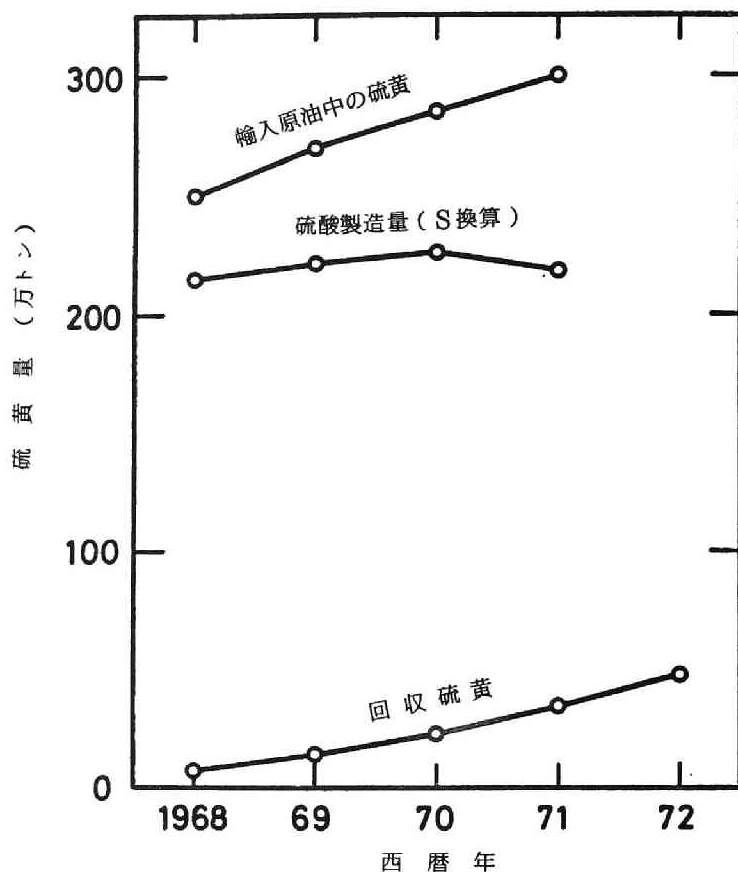


図1 我国における輸入原油中の硫黄量および回収硫黄量の推移<sup>1)</sup>

は重油の直接脱硫および間接脱硫によるものである。(図1の回収硫黄には、コークス炉ガスからの回収硫黄がわずかに含まれている。)図2に我国における排煙脱硫装置の処理能力を示す。<sup>1)</sup> 排煙脱硫装置の稼働実績は不明であるが、仮に排ガス中の二酸化硫黄濃度を2000ppmとし(硫黄含有量約3%の重油を燃焼する場合に相当)、脱硫率100%、年間稼働日数365日と仮定すれば、1972年の排ガス処理能力900万Nm<sup>3</sup>/hrは硫黄として年間約20万tに相当する。重油脱硫と排煙脱硫を比較すると、前者では重油中に濃縮された状態で存在する硫黄分を除去しよう

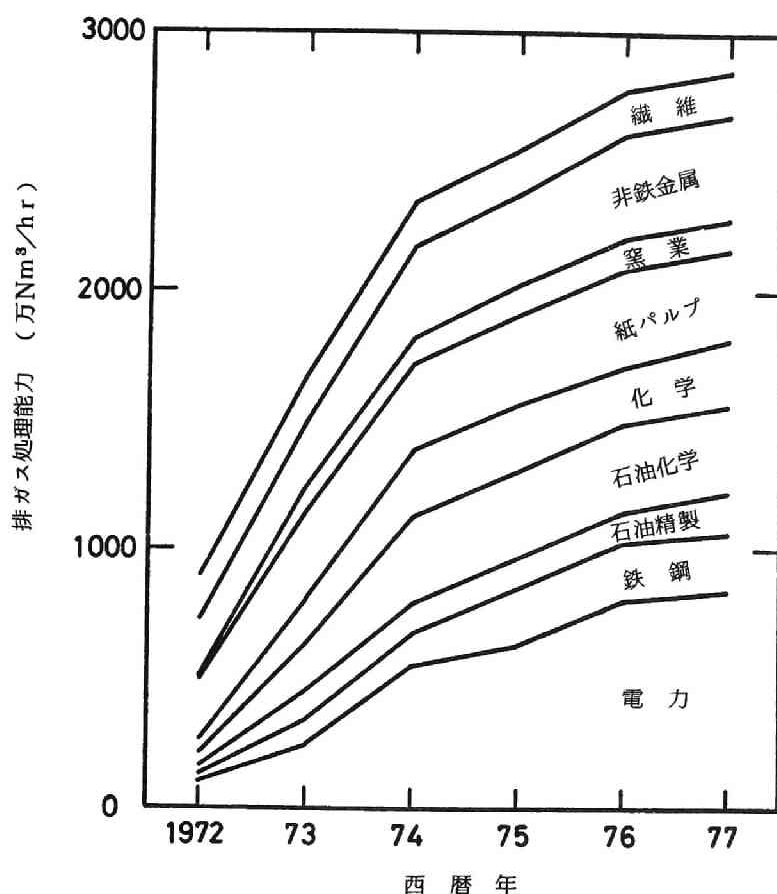


図2 業種別排煙脱硫装置能力の推移<sup>1)</sup>

1972年：既設プラント

1973年～1977年：建設中および計画確定のプラントを含む

とするのに対して、後者では大量の燃焼排ガス中の稀薄な二酸化硫黄を除去しなければならず、一見不利であるように見える。しかし、重油中の硫黄分が安定な有機硫黄化合物として存在するのに対して、燃焼排ガス中ではすべて二酸化硫黄となっており、反応性の点ではるかに分離しやすい。一方、二酸化硫黄とならんで重大な大気汚染物質である窒素酸化物は、脱硫した重油を燃焼しても発生するので、窒素酸化物の放出を抑えるために

は、排煙脱硝がどうしても必要となる。従って、脱硝を同時にあるいは一連のプロセスの中で行うという観点からも、排煙脱硫が注目されている。<sup>2)</sup>

排煙脱硫には大別して乾式法と湿式法がある。乾式法には後述の活性炭法、マンガン酸化物を吸収剤として用いる方法、アルカライズドアルミナを用いる方法、排ガス中の二酸化硫黄を五酸化バナジウムなどの触媒を用いて接触酸化して除去する方法、石灰石粉末をボイラー炉内に吹き込み、二酸化硫黄を硫酸カルシウムとして固定する方法などが開発されている。湿式法は水溶液で排ガス中の二酸化硫黄を吸収する方法であり、吸収剤としてアンモニア水、苛性ソーダ溶液、亜硫酸ナトリウム（又はカリウム）溶液、石灰スラリー、稀硫酸などを用いるプロセスが開発されている。表1に、現在実施あるいは試験されている主要な排煙脱硫法を示す。<sup>3)~6)</sup> 湿

表1 主要な排煙脱硫プロセス<sup>3)~6)</sup>

種類	開発者	方式(吸収剤)	回収物	処理ガス量* (1000Nm <sup>3</sup> /hr)
乾式		活性炭吸着法 → 表2参照		
	三菱重工・中部電力	活性化マンガン	硫 安	326
	Grillo	Mn, Mg の酸化物	SO <sub>2</sub>	20
	Shell	銅系固体吸収剤 還元ガス再生	SO <sub>2</sub>	125
	Monsanto	V触媒, 接触酸化	硫 酸	60
	Bureau of Mines	アルカライズドアルミナ	硫 黄	1.5
	電力中研	石灰石粉炉内吹込	石 膏	200
湿式	神工試	アンモニア吸収, 金網利用	硫 安	150
	呉羽化学など	苛性ソーダ吸収	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	300
	Wellman-Lord	重亜硫酸塩吸収, 熱分解	SO <sub>2</sub> (硫酸)	620
	Stone & Webster	苛性ソーダ吸収, 電解	SO <sub>2</sub>	0.3
	三菱重工など	石灰スラリー吸収, 空気酸化	石 膏	370
	呉羽化学など	亜硫酸ソーダ吸収 石灰石複分解	石 膏	420
	千代田化工	稀硫酸吸収石灰中和	石 膏	160

\* 昭和49年5月現在における最大のプラントの能力

式法では、排ガス（通常のボイラー排ガス温度は100～150℃）が水溶液と接触する時に温度が低下するため、煙突から排出される際に白煙を生じたり、拡散性が悪くなって局地的汚染を引き起すという欠点があり、従来、火力発電所などの大規模な装置には乾式法の方がすぐれていると考えられてきた。しかし、湿式法の方が二酸化硫黄の吸収反応が容易に行われるため、装置が小型となり、吸収塔におけるガス抵抗による消費動力も少なくてすむという利点があり、また、排出ガスの温度低下という欠点もアフターバーナーで再加熱することによって解決できるので、最近では大規模な脱硫装置にも湿式法が採用されるようになってきている。

活性炭吸着法排煙脱硫は、活性炭層に排ガスを通過させることにより、排ガス中の二酸化硫黄を吸着除去する方法である。この方法は、活性炭上に蓄積された硫酸の脱離方法や活性炭吸着層の形式の違いにより、表2に

表2 活性炭を用いる排煙脱硫法<sup>3)～7)</sup>

プロセス名	吸着塔型式	脱離方式	回収物	処理ガス量 (1000Nm <sup>3</sup> /hr)
Sulfacid法(Lurgi)	固定床	水洗	稀硫酸	6
Reinluft法	移動床	不活性ガスによる加熱	SO <sub>2</sub>	33
Bergbau Forschung法	移動床	熱砂による加熱	SO <sub>2</sub>	3
日立－東電法	固定床	水洗	稀硫酸 (石膏)	420
住友－関電法	移動床	不活性ガスによる加熱	SO <sub>2</sub> (濃硫酸)	175
日立造船法	移動床	過熱水蒸気による加熱	SO <sub>2</sub>	1.5
Westvaco法	流動床	水素ガスによる還元	硫黄	0.7

示すような種類に分けられる。脱離方法には水洗法と加熱法がある。前者は活性炭上の硫酸を水洗によって脱離回収する方法であり、後者は加熱

によって活性炭自体を還元剤として、あるいは他の還元剤を用いて、硫酸を二酸化硫黄に還元して回収する方法である。活性炭を用いる排煙脱硫法は湿式法に比べてプロセスが単純で排ガスの温度低下を来たさないという利点を持つ一方、反応速度が遅いため大量の活性炭を必要とし、装置が大型となる欠点を持つ。また、加熱脱離法では活性炭の化学的および機械的消耗が起る。さらに、吸着・脱離の繰返しと共に活性炭の二酸化硫黄吸着性能が次第に劣化するという問題がある。従って、二酸化硫黄に対する吸着性能がよく、消耗が少なく、しかも劣化しにくい活性炭を製造することが活性炭吸着法排煙脱硫プロセスの実用化のための必要条件となる。

## 第2節 活性炭の触媒作用に関する考察

石炭や重油の燃焼排ガスのように酸素と水蒸気が共存する場合、二酸化硫黄は活性炭上で酸化され、硫酸となって蓄積されることが知られている。すなわち、活性炭は単なる吸着剤ではなく、二酸化硫黄の接触酸化に対する触媒の働きをする。<sup>\*1</sup> この反応およびこれに対する炭素の触媒的性質に関して、これまでにいくつかの研究が報告されている。

Davtyan ら<sup>8),9),10)</sup>は水蒸気が存在する場合の白金や活性炭上での二酸化硫黄の接触酸化反応を研究し、反応生成物が硫酸であることを示し、これらの触媒上に化学吸着された電気化学的に活性な酸素がこの反応に関与することを明らかにしている。また、Siedlewski<sup>11),12)</sup>は炭素表面のフリーラジカルが二酸化硫黄の化学吸着および接触酸化に対する活性点になると述べている。山本ら<sup>13)</sup>は活性炭上での二酸化硫黄の吸着状態を調べ、吸着された二酸化硫黄の殆んどが硫酸となっており、その濃度はその温度における気相の水蒸気分圧と平衡にある硫酸濃度に等しいことを示している。さらに、活性炭による二酸化硫黄の酸化吸着速度と二酸化硫黄、酸素および水蒸気の濃度の関係を求め、<sup>14)</sup> 活性炭粒内の二酸化硫黄の拡散<sup>15)</sup>な

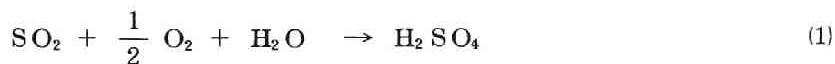
---

\*1 このような現象に対して広い意味で「吸着」という言葉が慣例的に使われているので、本論文でもこれに従う。

らびに生成硫酸による細孔の充満<sup>16)</sup>を考慮して、反応速度の解析を行っている。また、水洗による脱着法を検討し、吸着・脱着を繰返すにつれて活性炭の性能が低下することを示し、二酸化硫黄の接触酸化反応に対する活性点の性質について考察している。<sup>17)</sup> 一方、黒沼らは活性炭上での二酸化硫黄の酸化吸着速度を測定し、二酸化硫黄、酸素および水蒸気の濃度ならびに硫酸蓄積量を含む反応速度式を提出し、<sup>18)</sup> これに基づいて活性炭充填層における破過曲線を計算する方法を報告している。<sup>19)</sup> また、紙野らは過熱水蒸気を用いて活性炭から二酸化硫黄を脱離する方法を検討し、<sup>20)</sup> 移動層形式のテストプラントにおける活性炭の二酸化硫黄吸着性能の劣化<sup>21)</sup>の原因を、炭素の構造的な変化と炭素の表面酸化物の化学的な変化の両面から追求している。<sup>22)</sup> さらに、性能の劣化した活性炭を各種のガス雰囲気中で加熱することによって活性化する方法を検討している。<sup>23)</sup>

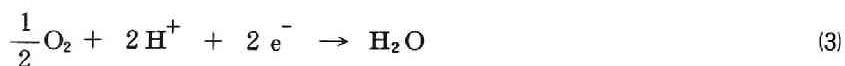
このような研究によって、炭素表面での二酸化硫黄の接触酸化反応、活性炭細孔内での二酸化硫黄の拡散、反応生成物である硫酸の蓄積といった現象がかなり明確にされて来た。しかし、接触酸化反応に対する活性点の本質や反応機構についてはまだ不明の点が多い。このような点を明らかにすることは、排煙脱硫用活性炭の性能を向上させるための重要な課題である。本研究では、この反応を電気化学的な見地よりながめ、活性炭の触媒作用の解明を試みた。

既に明らかにされているように、酸素および水蒸気が共存する条件では、二酸化硫黄は炭素や金属を触媒として次式により酸化される。



活性炭上でのこの反応は、生成した硫酸が活性炭細孔内にかなり蓄積された状態でもなお進行することが知られている。<sup>16)</sup> 従って、この反応は触媒表面に水あるいは硫酸水溶液が吸着された状態で進行する過程であり、本質的に硫酸水溶液中での二酸化硫黄と酸素の接触反応と変わらないと考えら

れる。さらに、この反応が炭素や金属などの電気伝導体の上で起る酸化還元反応であること、および上で述べたように電気化学的に活性な化学吸着酸素がこの反応に関与するという事実より、次のような電気化学反応機構を考えることができる。



すなわち、触媒上で二酸化硫黄のアノード酸化反応と酸素のカソード還元反応が同時に等しい速度で起ることによって反応(1)が進むという考え方である。熱力学データより、電気化学反応(2)および(3)の25℃における標準酸化還元電位( SO<sub>2</sub>の標準状態は25℃, 1 atmの気体とする。)を計算すると、それぞれ0.17 Vおよび1.23 Vとなり、<sup>24)</sup> 平衡論的にはこれらの反応が触媒上で対をなして起り得ることがわかる。

上に述べたような観点より、電気化学的な方法を用いて炭素上での二酸化硫黄の接触酸化反応の性質を明らかにすることができれば、排煙脱硫用活性炭の性能向上のための方法が見出されるものと思われる。

## 文献

- 1) 清浦雷作, 硫酸と工業, 26, 103 (1973).
- 2) 中川鹿蔵, ケミカル・エンジニアリング, 17, 521 (1972).
- 3) 別冊化学工業, 15 [2], (1971).
- 4) 緒方雅彦, 山口隆章, 高橋 璋, 漁 一, “重油・排煙脱硫技術”, 日刊工業新聞社 (1971).
- 5) 安藤淳平, 化学と工業, 23, 659 (1970).
- 6) 森田富次郎, 硫酸と工業, 26, 315 (1973).
- 7) 菱沼孝夫, ケミカル・エンジニアリング, 18, 998 (1973).
- 8) O.K. Davtyan, E.V. Ovchinnikova, Zh. Fiz. Khim., 35, 713 (1961).

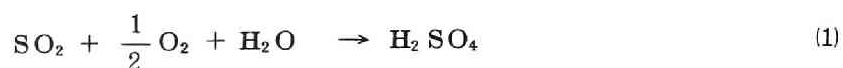
- 9) O.K. Davtyan, B.A. Manakin, E.G. Misyuk, Yu. N. Polishchuk, *ibid.*, 35, 1186 (1961).
- 10) Yu. A. Tkach, O.K. Davtyan, *ibid.*, 35, 2727 (1961).
- 11) J. Siedlewski, *Intern. Chem. Eng.*, 5, 297 (1965).
- 12) J. Siedlewski, *ibid.*, 5, 608 (1965).
- 13) 山本協子, 関 道治, *工化*, 74, 1576 (1971).
- 14) 山本協子, 関 道治, 河添邦太朗, *日化*, 1972, 1046.
- 15) 杉山衣世子, 河添邦太朗, 山本協子, 関 道治, *日化*, 1972, 1052.
- 16) 山本協子, 関 道治, 河添邦太朗, *日化*, 1973, 1268.
- 17) 山本協子, 金子克弘, 関 道治, *工化*, 74, 1582 (1971).
- 18) 黒沼春雄, 浦野紘平, 清浦雷作, *工化*, 74, 1971 (1971).
- 19) 黒沼春雄, 浦野紘平, 清浦雷作, *工化*, 74, 1976 (1971).
- 20) Y. Kamino, S. Onitsuka, K. Yasuda, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 14, 1 (1972).
- 21) Y. Kamino, S. Onitsuka, K. Yasuda, S. Inoue, *ibid.*, 14, 135 (1972).
- 22) Y. Kamino, S. Onitsuka, K. Yasuda, *ibid.*, 14, 141 (1972).
- 23) Y. Kamino, K. Yasuda, S. Inoue, S. Onitsuka, *ibid.*, 14, 147 (1972).
- 24) W.M. Latimer, "Oxidation Potentials", 2nd Ed., Prentice Hall (1952).



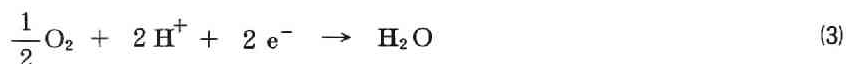
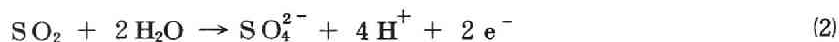
## 第2章 硫酸中における白金上での二酸化硫黄の接触酸化\*

### 第1節 緒言

前章において，酸素および水蒸気が存在する条件の下で金属や炭素を触媒として起る二酸化硫黄の接触酸化反応



に対して次のような電気化学反応機構の可能性を述べた。



そこで本章では硫酸中に溶解した二酸化硫黄および酸素の白金上での接触反応を電気化学的な観点より検討した。最初に白金電極上での二酸化硫黄および酸素の電気化学的挙動について述べ，次に白金上での二酸化硫黄の接触酸化反応が(2)式および(3)式で示されるような電気化学機構に従うかどうかを検討した結果を述べる。

### 第2節 実験方法

電気化学測定には図1のような実験装置を用いた。セルには300 mlのセパラブルフラスコを用い，密閉可能な構造とした。対極で二酸化硫黄が還元され，還元生成物が測定を妨害することを避けるために対極室を塩橋を隔てて分離した。白金電極には主として1cm×2cmの平滑白金板を用いた。二酸化硫黄の接触酸化反応速度を分析的に求めるための実験では，反応速度を大きくするために4cm×6.5cmの白金板（52cm<sup>2</sup>）に白金黒を

---

\* この章の内容については，電気化学，41，430（1973）に発表。

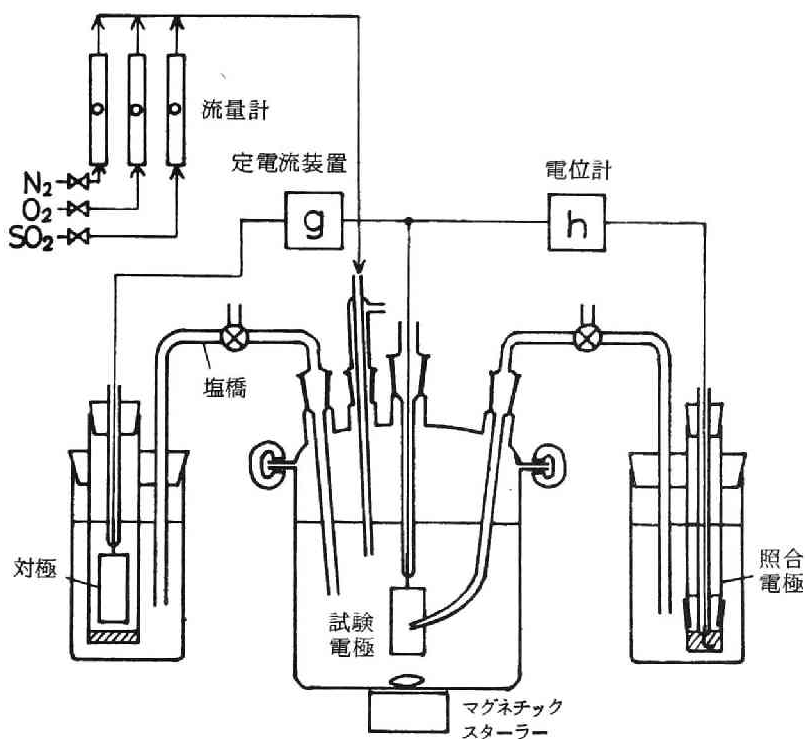


図1 実験装置

メッキ<sup>\*1</sup>したものを用いた。電極電位は硫酸第一水銀電極を照合電極として測定し、同じ溶液における水素電極基準に換算して表わした。定常分極曲線の測定には定電流装置および入力インピーダンス  $10^9 \Omega$  の電位計（北斗電工 EM-1 型）を用いた。電極を一定電位に保つ実験にはポテンシヨスタット（北斗電工 PS-1000 型）を用いた。また、電位走査による電流-電位曲線を測定するために、ポテンシヨスタットとファンクションジェネレータ（北斗電工 FG-1）を用いた。電解液には特級試薬の硫酸と蒸留水で調製した  $1N-H_2SO_4$  を白金電極によって  $200\text{ mA}$  で  $48$  時間予備電解したものを用いた。二酸化硫黄，酸素および窒素ガスと

\*1  $H_2PtCl_6$   $3\text{ g}$ ， $(CH_3COO)_2Pb$   $0.02\text{ g}$  を水  $100\text{ mL}$  に溶かした電解浴の中で、電流密度  $3\text{ mA/cm}^2$  で  $4$  分メッキした。

しては市販のボンベ入りのものをそのまま使用し，ニードル弁で流量を調節して流量比を一定に保つことにより一定組成の混合ガスを調製した。電解液中の溶解二酸化硫黄の定量はパラローザニリンおよびホルムアルデヒドによる比色法<sup>1)</sup>によった。すなわち，1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 ml および蒸留水 50 ml を入れた 100 ml のメスフラスコに一定量の試料溶液をとり，パラローザニリン溶液（パラローザニリン 0.4 g を水に溶かし，塩酸 60 ml を加えて水で 1 l に希釈した溶液）10 ml およびホルムアルデヒド溶液（40%ホルムアルデヒド 5 ml を水で 1 l に希釈した溶液）10 ml を加え，水で正確に 100 ml に希釈し，室温で 30 分放置したのち波長 560 mμ で吸光度を測定し，あらかじめ作成した検量線より二酸化硫黄濃度を求めた。測定はすべて 30℃で行った。

### 第 3 節 二酸化硫黄の電気化学的挙動

最初に，平滑白金電極上での二酸化硫黄および酸素の電気化学的挙動を電位走査法で調べた。図 2 は 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に二酸化硫黄あるいは酸素を溶解させた場合および両者を一緒に溶解させた場合に静止溶液中で測定された電流・電位曲線を示している。二酸化硫黄単独の場合，Seo ら<sup>2)</sup>が報告しているように，二酸化硫黄のアノード酸化に対応する特徴的なピークを持つ電流・電位曲線が得られた。このような形の電流・電位曲線は，電位の高い領域で白金酸化物が生成するため，二酸化硫黄と電極の間の電子移動反応が阻害されることによって説明されている。<sup>3),4)</sup>一方，酸素単独の場合，アノード走査では約 0.8 V 以下の電位で酸素の拡散限界電流に対応するカソード電流が見られ，0.93 V 以上で白金酸化物の生成を示す小さなアノード電流が観測された。カソード走査では，0.73 V に白金酸化物の還元に対応するカソード電流のピークが生じた。これに対して，二酸化硫黄と酸素が共存すると，電位の卑な部分における酸素の還元電流は，アノード走査では非常に小さく，カソード走査でも 0.4～0.5 V の間でかなり小さ

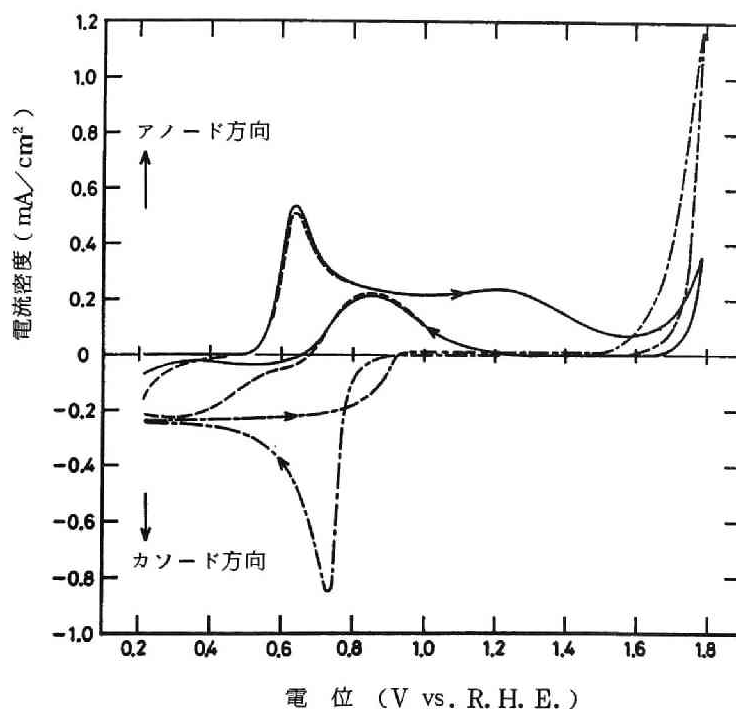


図2 二酸化硫黄，酸素あるいはこの両方を溶解した硫酸中における平滑白金電極の電流・電位曲線

電位走査順序：0.2 V → 1.8 V → 0.2 V

電位走査速度：20 mV/sec

ガス組成：—— SO<sub>2</sub> 0.2%，N<sub>2</sub> 99.8%

--- SO<sub>2</sub> 0.2%，O<sub>2</sub> 99.8%

- - - O<sub>2</sub> 100%

くなった。このことは酸素の還元反応が二酸化硫黄の存在によって著しく妨害されることを示している。また，カソード走査において，0.73 Vでの還元ピークが全く消失することから，二酸化硫黄が存在すると白金酸化物が生成しないかあるいは生成しても二酸化硫黄によって還元されることがわかる。一方，二酸化硫黄のアノード酸化に対する酸素の影響は殆んど認められない。

次に，二酸化硫黄を溶解した硫酸中における平滑白金電極の静止電位お

よび白金上での二酸化硫黄のアノード酸化の定常分極曲線を測定した。酸素を飽和した硫酸中における白金電極の静止電位は  $0.9 \sim 1.0$  V であるが、この溶液に二酸化硫黄ガスを連続的に吹き込むと、電位は最初急激に、その後ゆっくりと低下し、約 3 時間後に定常値  $0.408$  V に達した。二酸化硫黄を窒素ガスで稀釈してその分圧を小さくした場合も同様な電位変化が見られ、図 3 に示すような静止電位に到達した。このように白金電極の電

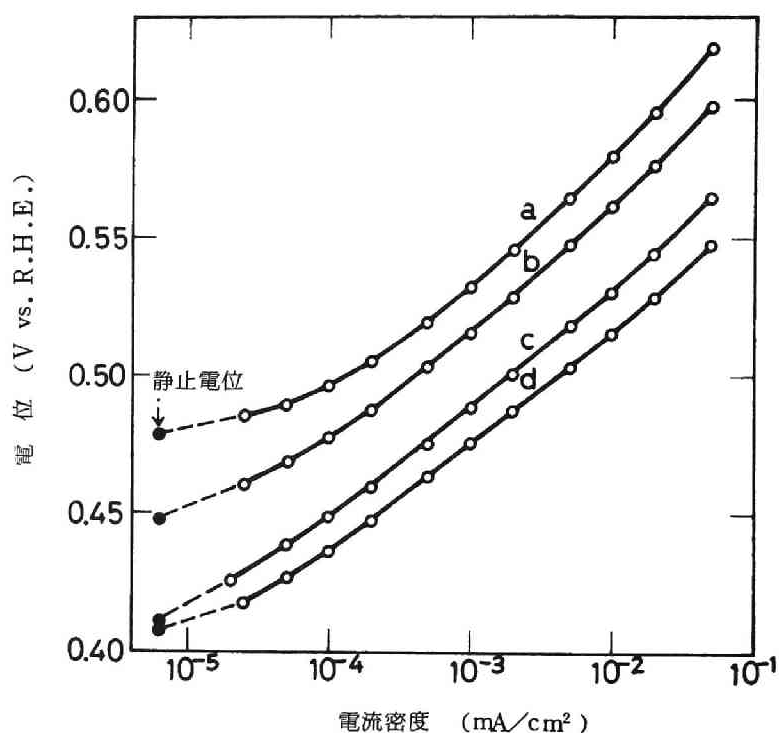


図 3 種々の二酸化硫黄分圧での静止電位およびアノード分極曲線

電極：平滑白金電極

二酸化硫黄分圧 (atm)

a : 0.0033, b : 0.018, c : 0.15, d : 1.0.

(稀釈ガス：窒素)

位が一定値に達したのち、アノード分極を行った結果、図 3 に示すような

電流・電位曲線が得られた。二酸化硫黄分圧が1 atmの場合，電流密度  $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$  の範囲で Tafel 直線が得られ，その勾配は  $4.4 \text{ mV/decade}$  であった。二酸化硫黄分圧が小さくなるにつれて分極曲線は電位の高い方へずれ，Tafel 領域が狭くなるが，その勾配はほぼ上の値と同じであった。一般に二酸化硫黄は水に溶けると亜硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) を生成すると言われているけれども，紫外吸収スペクトルの研究によれば，硫酸中に溶解した二酸化硫黄は主として二酸化硫黄分子のままで存在することが明らかにされている。<sup>5)</sup> また，その濃度は Henry の法則に従い，気相での分圧 ( $p_{\text{SO}_2}$ ) に比例することがわかっている。<sup>5)</sup> 従って，分極曲線の  $p_{\text{SO}_2}$  依存性よりこの反応の二酸化硫黄に関する反応次数が求められる。図3における一定電位 ( $0.515 \text{ V}$ ) での電流密度の対数と  $\log p_{\text{SO}_2}$  の関係を図4に示す。この直線の勾配より二酸化硫黄に関する反応次数を求めると，

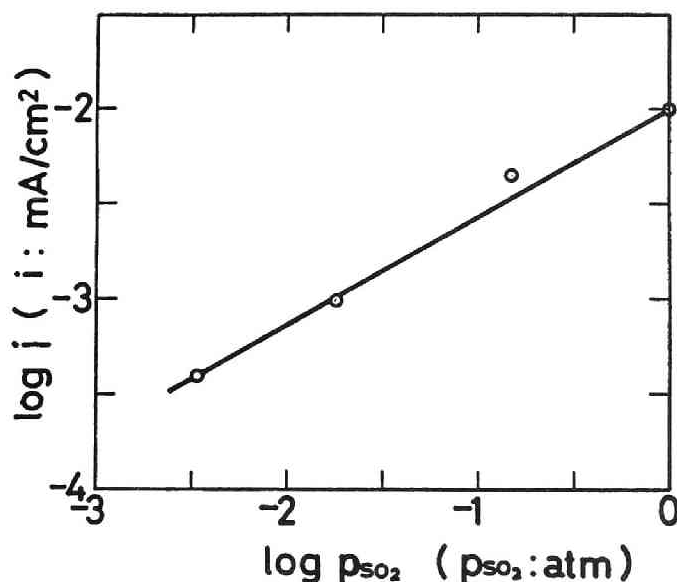
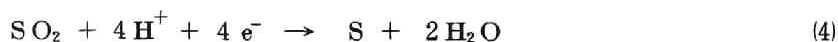


図4 一定電位 ( $E = 0.515 \text{ V}$ ) での  $\log p_{\text{SO}_2}$  と  $\log i$  の関係

$$n = \left( \frac{\partial \log i}{\partial \log p_{\text{SO}_2}} \right)_{E=0.515 \text{ V}} = 0.58$$

となる。

二酸化硫黄のアノード酸化反応(2)の標準酸化還元電位を熱力学データ<sup>6)</sup>より計算すると  $E_0 = 0.17 \text{ V}$  (25℃) となるが、\*<sup>2</sup> 白金電極ではこのような平衡電位は観測されない。二酸化硫黄と酸素の反応を燃料電池の中で行わせ、電気エネルギーを取り出す研究においても、理論起電力よりはるかに低い起電力しか得られていない。<sup>7),8)</sup> ところで、二酸化硫黄の還元反応



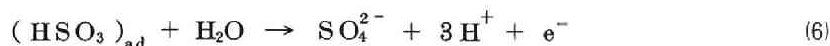
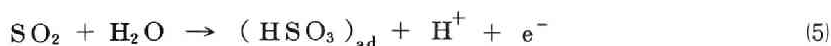
の標準酸化還元電位は  $E_0 = 0.45 \text{ V}$  (25℃) であり、反応(2)の  $E_0$  より貴である。すなわち、硫酸中に溶解した二酸化硫黄は熱力学的に安定な化学種ではなく、不均一化反応により硫酸イオンと硫黄に分解する傾向を示す。従って、この溶液中に白金電極を浸すと、反応(2)と反応(4)の混成電位が現われるものと思われる。

二酸化硫黄のアノード反応については、Shlygin ら<sup>8)</sup> が白金黒メッキ白金電極を用いてアノード分極曲線を求め、低電流密度で 54 mV、高電流密度で 122 mV という Tafel 勾配を得ている。そして、この反応に対して連続する2つの1電子反応を考え、低電流密度では第2の反応が、高電流密度では第1の反応が律速段階になるとしている。また、Seo ら<sup>9)</sup> は白金および金電極を用いて電位走査法およびクロノポテンシオメトリーにより研究し、全反応に関与する電子数が2であることを示し、律速段階の速度論的パラメーターを求めているが、反応機構の詳細については触れていない。本研究では、Shlygin らの提出した2段階の1電子反応について、反応中間体が Temkin 型の吸着をすると考え、電極反応速度論的な検討を加えた。このような中間体を含む電極反応に関して、Conway ら<sup>10)</sup> が反応速度式を導いているので、ここでも同様の式を適用した。反応(2)が(5)

---

\* 2  $\text{SO}_2$  の標準状態は 25℃, 1 atm の気体とする (以下同様)。

および(6)式で表わされる2つの反応からなると考え、吸着中間体  $(\text{HSO}_3)_{\text{ad}}$



がTemkin型の吸着をするとすれば、反応(5)の正方向の反応速度は(7)式で表わされる。

$$v_1 = k_1 (1 - \theta) c \exp \frac{\alpha FE}{RT} \cdot \exp(-\alpha f \theta) \quad (7)$$

ここで、 $k_1$ は反応(5)の正方向の反応速度定数、 $\theta$ は $(\text{HSO}_3)_{\text{ad}}$ の被覆率、 $c$ は電解液中の二酸化硫黄の濃度、 $\alpha$ は電荷移動係数(対称因子)、 $F$ はFaraday定数、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $f$ はTemkinパラメータである。同様に、反応(5)の逆反応の速度は(8)式で表わされる。

$$v_1' = k_1' \theta \exp \left\{ -\frac{(1-\alpha)FE}{RT} \right\} \cdot \exp \{ (1-\alpha) f \theta \} \quad (8)$$

さらに反応(6)の正方向の反応速度は(9)式で与えられる。

$$v_2 = k_2 \theta \exp \frac{\beta FE}{RT} \cdot \exp(\beta f \theta) \quad (9)$$

さて、反応(6)が律速で反応(5)がほぼ平衡状態にあると仮定すると、 $v_1 \doteq v_1' \gg v_2$ とおくことができる。そして、 $\theta$ が $0.2 < \theta < 0.8$ の範囲にあると仮定すれば、 $\theta$ および $(1-\theta)$ は指数項 $\exp(-\alpha f \theta)$ および $\exp \{ (1-\alpha) f \theta \}$ に比べてあまり変化しないので、近似的に定数と考えることができる。このような仮定をおくと、(7)および(8)式より、

$$f \theta = \frac{FE}{RT} + \ell_n(K_1 c)$$

$$\left( \text{ただし } K_1 = \frac{k_1 (1-\theta)}{k_1' \theta} \right)$$

が得られる。これを(9)式に代入すると次の式が得られる。



$$v_2 = k_2 \theta K_1^\beta c^\beta \exp \frac{2\beta FE}{RT} \quad (10)$$

電流密度は  $i = 2Fv_2$  で与えられるから，(10)式より，

$$\text{Tafel 勾配: } \left( \frac{\partial E}{\partial \log i} \right)_c = \frac{2.303RT}{2\beta F} \quad (11)$$

SO<sub>2</sub> に関する反応次数：

$$n = \left( \frac{\partial \log i}{\partial \log c} \right)_E = \beta \quad (12)$$

となる。そこで Tafel 勾配の実験値 44 mV を(11)式に入れて  $\beta$  の値を計算すると  $\beta = 0.67$  となるが，この値は実験的に求めた反応次数  $n = 0.58$  とかなりよい一致を示す。このように，吸着中間体 (HSO<sub>3</sub>)<sub>ad</sub> に対して Temkin 型の吸着を考え，2 段目の反応が律速と仮定すると実験結果をよく説明することができる。

#### 第4節 二酸化硫黄の接触酸化反応への分極抵抗法の適用

二酸化硫黄および酸素を溶解した硫酸中に白金板を浸した時，白金上で起る二酸化硫黄の接触酸化反応の速度を電気化学的に測定することを試みた。図5は 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中に二酸化硫黄あるいは酸素を溶解させた場合のそれぞれのアノードおよびカソード分極曲線および両者を一緒に溶解させた場合のアノードおよびカソード分極曲線を示している。図5より二酸化硫黄のアノード酸化反応は電位の貴な範囲で酸素の存在によって殆んど影響されないことがわかる。これに対して二酸化硫黄と酸素が共存する場合のカソード分極曲線は，勾配 110 mV の直線を示し，酸素のみの場合のカソード分極曲線の勾配と一致するが，分極は極めて大きくなっている。このことは，第3節で述べたように，二酸化硫黄の存在によって酸素のカソード還元反応が著しく阻害されることを意味している。なお，上に示した 110 mV という Tafel 勾配は，Hoare<sup>11)</sup> が硫酸中における白金上で

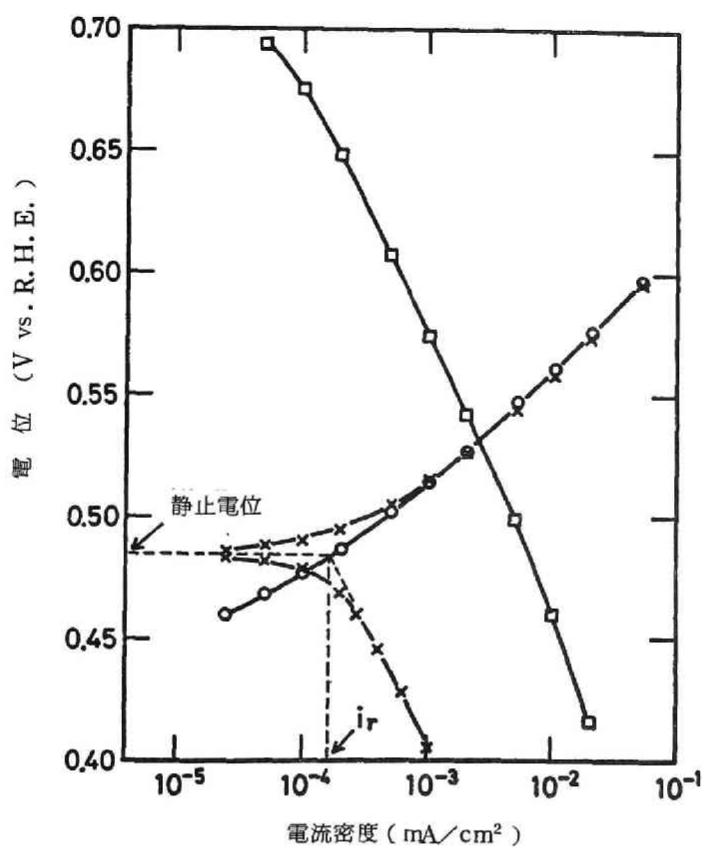


図5 二酸化硫黄，酸素あるいはこの両者を溶解した硫酸中におけるアノードおよびカソード分極曲線

電極：平滑白金電極

ガス組成

○：SO<sub>2</sub> 1.8%，N<sub>2</sub> 98.2%

□：O<sub>2</sub> 8.6%，N<sub>2</sub> 91.4%

×：SO<sub>2</sub> 1.9%，O<sub>2</sub> 8.6%，N<sub>2</sub> 89.5%

の酸素の還元反応に対して報告している値118 mV とほぼ一致している。さて，図5に示した分極曲線より，二酸化硫黄と酸素と一緒に溶解している場合，開回路の状態の白金電極上では二酸化硫黄のアノード酸化と酸素のカソード還元が同時に同じ速度で起っていることが想像される。その反

応速度は，金属の電気化学腐食の場合と同様にして，アノードおよびカソード分極曲線の Tafel 直線の交点より求められる。図 5 に示されるように，この交点は静止電位上にあり，電流密度で表わした反応速度は  $i_r = 0.18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  となる。次に，金属の腐食速度の測定に用いられる分極抵抗法<sup>12)</sup>をこの場合に適用した。

電極上でアノード反応とカソード反応が同時に起る場合，それぞれの反応に対応する電流を  $i_a$  および  $i_c$  とすれば（ $i_c$  は負の値），外部回路で測定される電流  $i$  は，

$$i = i_a + i_c \quad (13)$$

で表わされる。 $i_a$  および  $i_c$  と電位  $E$  の間に Tafel 関係が成り立つ領域では  $i_a$  および  $i_c$  は次の式で表わされる。

$$i_a = i_{a0} \exp \frac{\beta_a F (E - E_a)}{RT} \quad (14)$$

$$i_c = -i_{c0} \exp \left\{ -\frac{\beta_c F (E - E_c)}{RT} \right\} \quad (15)$$

ここで  $i_{a0}$  および  $i_{c0}$  はそれぞれの反応の交換電流密度， $E_a$  および  $E_c$  はそれぞれの平衡電位， $\beta_a$  および  $\beta_c$  はそれぞれの反応に特有の定数である。  
(13)，(14) および (15) 式より，

$$\begin{aligned} \frac{di}{dE} &= \frac{di_a}{dE} + \frac{di_c}{dE} \\ &= i_{a0} \frac{\beta_a F}{RT} \exp \frac{\beta_a F (E - E_a)}{RT} + i_{c0} \frac{\beta_c F}{RT} \exp \left\{ -\frac{\beta_c F (E - E_c)}{RT} \right\} \\ &= i_a \cdot \frac{\beta_a F}{RT} - i_c \cdot \frac{\beta_c F}{RT} \end{aligned}$$

静止電位  $E_r$  では， $i = 0$  であるから， $i_a = |i_c| = i_r$  と置くことができ，

$$\left( \frac{di}{dE} \right)_{E_r} = i_r \left( \frac{\beta_a F}{RT} + \frac{\beta_c F}{RT} \right)$$

となる。従って、次の式が得られる。

$$i_r = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_r}}{\beta_a + \beta_c} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{(\beta_a + \beta_c) \left(\frac{dE}{di}\right)_{E_r}} \quad (16)$$

すなわち、アノードおよびカソード分極曲線の勾配がわかっているならば、静止電位近傍での微小分極曲線の勾配から、接触酸化反応速度に相当する電流密度  $i_r$  を求めることができる。図5における二酸化硫黄および酸素共存時の分極曲線より、静止電位近傍での微小分極曲線をかき直したのが図6である。この図から求められる勾配  $(dE/di)_{E_r} = 64 \text{ mV} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{A}$  およ

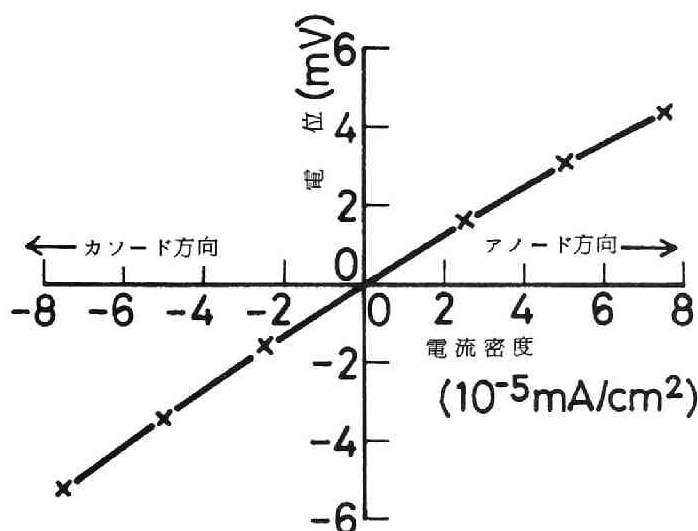


図6 二酸化硫黄および酸素を溶解した硫酸中における  
静止電位近傍での微小分極曲線  
( $E_r = 0.485 \text{ V vs. R.H.E.}$ )

び図5のアノードおよびカソード分極曲線のTafel勾配から求められる  $\beta_a = 1.34$  および  $\beta_c = 0.54$  の値を使って(16)式より  $i_r$  を求めると、

$$i_r = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{(\beta_a + \beta_c) \left( \frac{dE}{di} \right)_{E_r}} = 0.21 \mu A/cm^2$$

となる。この値は先に Tafel 直線の交点から求めた値  $0.18 \mu A/cm^2$  とよく一致し、このような系にも分極抵抗法が使えることがわかる。

## 第5節 分析による二酸化硫黄の酸化反応速度の測定

二酸化硫黄の接触酸化に対して(2)および(3)式で表わされる反応機構を仮定して電気化学的測定を行ってきたが、このようにして求められる電気化学的反応速度が実際の反応速度と一致するかどうかを調べた。実際の反応速度を測定するために、電解液に二酸化硫黄 0.1% および酸素 99.9% の混合ガスを吹き込んで溶解平衡に達せしめたのち、容器を密閉し、電解液を十分に攪拌しながら溶解二酸化硫黄の減少速度を求めた。電解液量 400 ml に対して容器の気相容積は約 200 ml であり、溶解平衡に達したのち容器中に存在する二酸化硫黄および酸素の量をそれぞれの溶解度<sup>\*3</sup>より計算すると、二酸化硫黄の量は気相および溶液中でそれぞれ 0.01 および 0.5 mmol、酸素の量はそれぞれ 1.0 および 0.5 mmol である。従って、酸素は二酸化硫黄に比べて十分過剰に存在することになる。また、気相中の二酸化硫黄の量は溶液中のその約 2% にすぎないので、溶液中の二酸化硫黄濃度を分析することにより、十分な精度で反応速度を求めることができる。実際に上記の組成の混合ガスを溶解した電解液 400 ml 中の二酸化硫黄量の分析値は 25 ~ 30 mg (0.39 ~ 0.47 mmol) の範囲にあった。また、この実験では反応速度を大きくするために、見掛け表面積  $5.2 cm^2$  の白金黒メッキ白金板を電極として用いた。反応速度の測定は、白

---

\* 3 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に対する二酸化硫黄および酸素の溶解度 (気体の分圧が 760 mmHg であるとき、溶媒 1 ml に溶解する気体の体積を 0℃, 760 mmHg に換算した値: Bunsen 吸収係数) はそれぞれ  $2.6 ml/ml^{(5)}$  および  $0.0252 ml/ml^{(14)}$  である。ただし、前者は 30℃、後者は 25℃における値である。

金電極を開回路にした状態（静止電位）およびポテンショスタットを用いて静止電位より30 mV および60 mV 貴な電位あるいは卑な電位に保持した状態で行った。

図7は、白金黒メッキ白金板を種々の電位に保った場合、および電極を

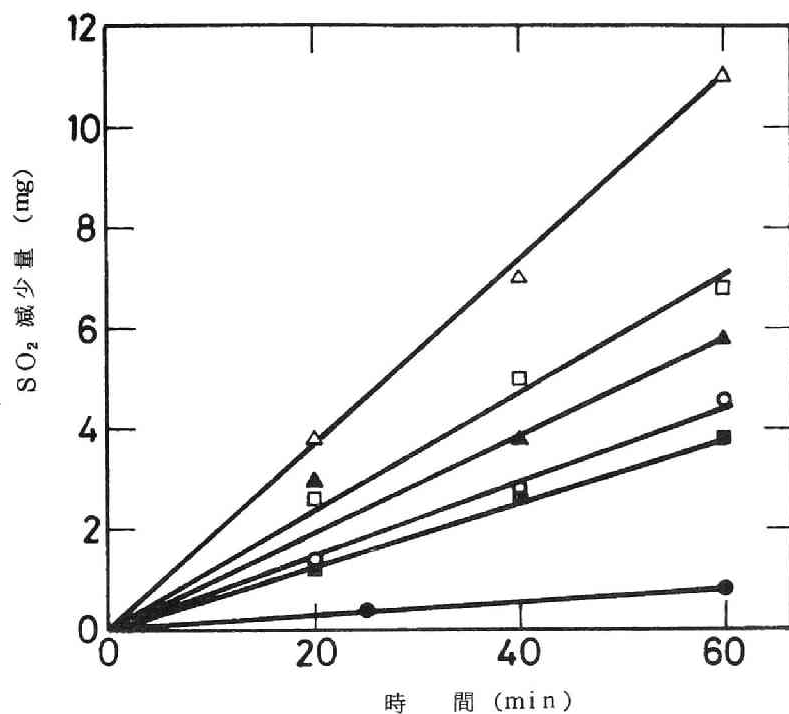


図7 白金黒メッキ白金電極を種々の電位に保った場合の二酸化硫黄減少量と時間の関係

電極電位（静止電位（0.688 V）に対する値）

△：60 mV，□：30 mV，○：0 mV，■：-30 mV

▲：-60 mV，●：電極の無い場合

電極の見掛け表面積：5.2 cm<sup>2</sup>

入れない場合において、電解液中の二酸化硫黄の初期濃度と一定時間後の分析値の差から求めた二酸化硫黄減少量（反応量）を時間に対してプロットしたものである。図7より、白金黒メッキ白金板を入れない場合でも、

0.8 mg/hr の二酸化硫黄の減少が観測されることがわかる。これは電解液中での均一酸化反応および器壁での接触酸化反応の速度と考えられる。白金黒メッキ白金電極を入れた場合における電極表面での二酸化硫黄の酸化反応速度は、図 7 の勾配から求められる値から 0.8 mg/hr を差引いた値と見なすことができる。例えば、白金電極を開回路の状態に保った時、白金上で起る接触酸化反応の速度は  $4.4 \text{ mg/hr} - 0.8 \text{ mg/hr} = 3.6 \text{ mg/hr}$  となる。(2) 式で表わされるように、二酸化硫黄 1 分子が酸化される際に 2 電子が移動するとして、上の値を電流に換算すると 3.0 mA となる。このようにして図 7 から計算した二酸化硫黄の反応速度を表 1 に示す。一方、静止

表 1 分析により求めた二酸化硫黄の反応速度

設 定 電 位 <sup>*</sup> (mV)	SO <sub>2</sub> 減少速度	電極 <sup>**</sup> 上での SO <sub>2</sub> 反応速度	
	(mg/hr)	(mg/hr)	(mA)
電 極 な し	0.8		
60	11.0	10.2	8.6
30	7.1	6.3	5.3
0	4.4	3.6	3.0
-30	3.8	3.0	2.5
-60	5.8	5.0	4.2

\* 静止電位 (0.688 V) に対する値

\*\* 電極の見掛け表面積 5.2 cm<sup>2</sup>

電位において二酸化硫黄の分析と並行して行った電気化学測定から、分極抵抗法に基づいて電気化学的反応速度を求めると 1.59 ~ 1.37 mA (1 時間での変化) となり、この平均値 1.48 mA は分析から求めた反応速度 (電流に換算した値) 3.0 mA の 2 分の 1 であった。図 8 に、静止電位における分極抵抗から計算した電気化学的反応速度および各電位において分析から求めた反応速度を図示する。さらに同じ条件で定電流法により測定

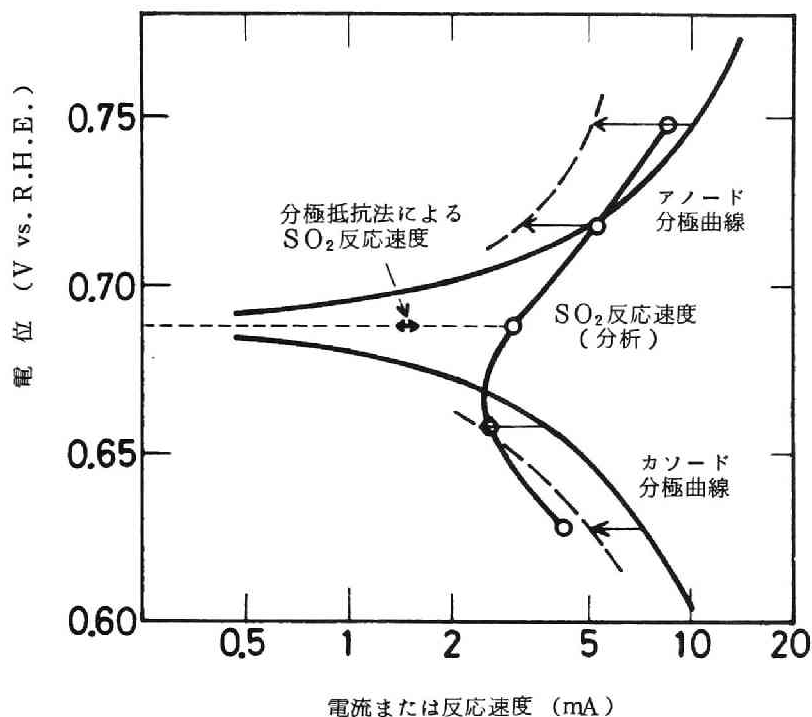


図 8 白金黒メッキ白金電極の分極曲線と電気化学的および分析的方法による二酸化硫黄の酸化反応速度

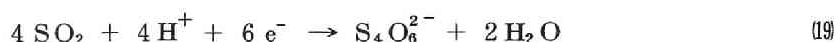
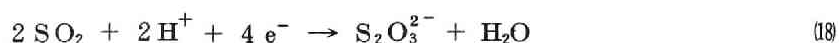
したアノードおよびカソード分極曲線を一緒に示す。<sup>\*4</sup> この分極曲線は、ガス吹込みを続けながら電流を設定して1分後の電位を測定して描いたものであるが、反応速度を求めるために行った定電位の実験では、溶解二酸化硫黄濃度の減少のため、測定時間(1時間)中に電流が破線の位置まで減少した。図8において、静止電位より貴な電位では分析による反応速度とアノード電流がほぼ一致している。これに対して静止電位より卑な電位では二酸化硫黄の反応速度が静止電位での速度より減少することが予想さ

\* 4 この実験では、電極の静止電位が688mVで、図5の場合に比べて著しく貴になった。このことは、二酸化硫黄分圧の減少によるアノード分極曲線の移動および酸素分圧の増加によるカソード分極曲線の移動だけでは説明しにくく、むしろ二酸化硫黄分圧の減少により、酸素還元反応に対する阻害作用が弱まり、カソード分極が小さくなったためと思われる。



れるにもかかわらず、むしろ増加し、カソード分極曲線に近づく傾向が見られる。

以上の事実から、二酸化硫黄がカソード反応にも関与していることが推察される。しかし、二酸化硫黄の硫黄への還元反応(4)は、先に示した  $E_0$  の値から明らかなように、このような電位領域では起り得ない。また、二酸化硫黄から  $H_2S$ 、 $S_2O_3^{2-}$  あるいは  $S_4O_6^{2-}$  への還元反応



の  $E_0$  (25℃) はそれぞれ 0.35 V、0.40 V および 0.51 V であり、<sup>6)</sup> これらの反応もやはり図8の電位領域では起り得ない。そこでカソード反応として(3)式による酸素の還元反応の代りに、酸素の過酸化水素への還元反応を考え、生成した過酸化水素が直ちに二酸化硫黄と反応するという機構を想定した。



反応(20)の標準酸化還元電位は  $E_0 = 0.682$  V (25℃) であるので図8のカソード領域で起り得る。(20) および (21) 式の機構によれば、カソード反応によって2電子当り1分子の二酸化硫黄が消費されることになり、カソード領域での実験事実を説明することができる。また、静止電位では(2)、(20) および (21) 式の反応が起るので、2電子の移動によって合計2分子の二酸化硫黄が反応することになり、分析による反応速度が電気化学的測定から求めた反応速度の2倍となる事実が説明される。酸性溶液中における白金電極上での酸素還元反応において、過酸化水素が中間体として生成することが明らかにされている。<sup>13)</sup> また、(21) 式の反応は、大気中の微量の二酸化硫黄の吸収反応に利用されるように、極めて速い反応であることを考え合わせる

と、(20) および (21) 式の反応機構は妥当なものと思われる。

## 第 6 節 結論

酸素と水蒸気が存在する条件における二酸化硫黄の接触酸化反応の機構を調べるために、硫酸中における白金上での二酸化硫黄の接触酸化反応を電気化学的観点より検討した。

最初に、平滑白金電極上での二酸化硫黄のアノード酸化反応を電位走査法によって調べ、広い電位範囲にわたる二酸化硫黄の挙動を把握した。さらに、酸素の還元反応が二酸化硫黄によって阻害されることを明らかにした。

次に、二酸化硫黄を溶解した硫酸中における白金電極の静止電位を測定し、二酸化硫黄の硫酸イオンへの電気化学的酸化に対する平衡電位が現われないことを認めた。そして、二酸化硫黄が水溶液中で安定な化学種ではなく、不均一化反応により硫酸イオンと硫黄に分解する傾向を示し、測定される静止電位が二酸化硫黄の硫酸イオンへの酸化反応と硫黄への還元反応の混成電位となっている可能性を指摘した。

種々の二酸化硫黄濃度に対する定常アノード分極曲線より、Tafel 勾配  $4.4 \text{ mV/decade}$  および反応次数  $0.58$  という結果が得られた。これらの値は、二酸化硫黄のアノード酸化反応が 2 段階の 1 電子反応から成り、反応中間体が Temkin 型の吸着挙動を示すと仮定することにより説明された。

二酸化硫黄と酸素を溶解した硫酸中に白金板を入れたときに起る二酸化硫黄の接触酸化反応の速度を分極抵抗法により求めた。この値はアノードおよびカソード分極曲線の交点から求めた値とよく一致した。

最後に、白金黒メッキ白金電極を定電位に保った時の二酸化硫黄の酸化反応速度を分析的に求め、電気化学的測定結果と比較した。その結果、二酸化硫黄の接触酸化反応において、二酸化硫黄から硫酸イオンへのアノー

ド酸化と酸素から過酸化水素へのカソード還元が同時に起り，生成した過酸化水素がさらに二酸化硫黄と反応して硫酸イオンを生成するという反応機構が，実験事実をよく説明することがわかった。

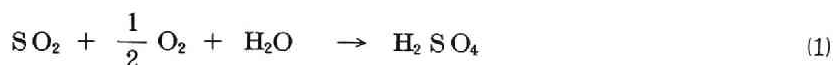
#### 文献

- 1) P.W. West, G.C. Gaeke, *Anal. Chem.*, 28, 1816 (1956).
- 2) E.T. Seo, D.T. Sawyer, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 184 (1964).
- 3) G.A. Bogdanovskii, A.I. Shlygin, *Zh. Fiz. Khim.*, 32, 419 (1958).
- 4) M. Comtat, J. Mahenc, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 3862 (1969).
- 5) "Gmelins Handbuch", Schwefel, Teil B, Verlag Chemie GmbH (1963) p.456, p.1229, p.1236.
- 6) W.M. Latimer, "Oxidation Potentials", 2nd. Ed., Prentice Hall (1952).
- 7) Wm. F. Seyer, T.C. Assaly, J.A. Leith, *Trans. Electrochem. Soc.*, 91, 133 (1947).
- 8) M.J. Schlatter, "Fuel Cells", Vol.2, Chap.15, G.J. Young, Ed., Reinhold (1963).
- 9) E.T. Seo, D.T. Sawyer, *Electrochim. Acta*, 10, 239 (1965).
- 10) B.E. Conway, E. Gileadi, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2493 (1962).
- 11) J.P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 846 (1966).
- 12) 竹原善一郎，山名 忠，吉沢四郎，*電気化学*, 40, 120 (1972).
- 13) G. Bianchi, T. Mussini, *Electrochim. Acta*, 10, 445 (1965).
- 14) 日本化学会編，“化学便覧（基礎編）”，丸善（1966） p. 624.

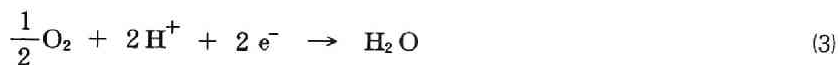
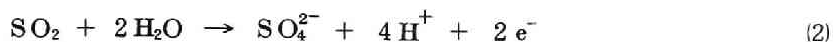
### 第3章 硫酸中に懸濁させた炭素上での二酸化硫黄の接触酸化\*

#### 第1節 緒言

酸素と水蒸気が存在する場合，二酸化硫黄は炭素や白金を触媒として次のように酸化される。



第1章において，この反応が本質的に硫酸水溶液中での接触反応と違うことを述べ，(2)式および(3)式で示すような電気化学機構の可能性を指摘した。



これに対して前章では，白金電極を用いた実験の結果より，白金表面上で(2)式および次に示す(4)式と(5)式に従って反応が進行するという結論を得た。



活性炭が燃料電池や空気電池において酸素の電気化学的還元反応の触媒として用いられることから考えて，活性炭上での二酸化硫黄の接触酸化の場合も(2)，(3)あるいは(2)，(4)，(5)という反応経路を経ることが推測される。このような観点から電気化学的な測定法を応用することにより反応の性質を明らかにすることができるものと思われる。

しかし，活性炭のように複雑な細孔構造を有する固体について一般的な電気化学測定法を適用することは極めて困難である。たとえば，粉末状活性炭を圧縮成型した電極を用いて定常分極曲線を求めようとしても，細孔

---

\* この章の内容については，電気化学協会第41回大会（昭和49年4月，千葉）にて発表。

内における反応物あるいは生成物の物質移動速度が遅いため、再現性のある定常的なデータを得ることは不可能である。ところで、燃料電池や空気・亜鉛電池の研究の中で、触媒や電池活物質を電解液中に懸濁させて使用する試みが報告されている。<sup>1)</sup> 例えば、白金黒やラネーニッケルのような触媒を電解液に分散懸濁させ、白金板を集電子として用い、水素やメタノールのアノード酸化を行わせたり、<sup>2)</sup>あるいは亜鉛粉末を電解液に分散させ集電子上でアノード酸化を行わせる方法である。この場合、電解液の攪拌あるいは循環によって懸濁粒子が集電子に衝突した瞬間に両者の間で電荷の移動が起り、粒子が集電子から離れたのちも粒子の持つ電荷を消費して電気化学反応が行われる。このような懸濁電極は電気化学反応速度を飛躍的に高めることを目的として考えられたものであるが、一方、活性炭の酸素電極触媒としての活性度を調べるための測定法としても応用されている。<sup>3)</sup>

本章では、上に述べた懸濁電極という手法を用いて活性炭上での二酸化硫黄の接触酸化反応の性質を解明し、活性炭の性能を向上させるための方法を考察した。

## 第2節 実験方法

実験に使用した炭素の種類を表1に示す。活性炭AおよびBはそれぞれ

表1 炭 素 試 料

記号	種 類	原 料	B E T表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	備 考
A	活性炭	ヤシ殻	1170	ガス吸収用
B	活性炭	ヤシ殻	1160	触媒用
C	活性炭	石 炭	930	排煙脱硫用
D	黒 鉛		1.3	分光分析用電極

武田薬品㈱製のガス吸収用および触媒用粒状活性炭であり、活性炭Cはアジェン㈱製の排煙脱硫用球状活性炭である。また、Dは比較のために用い

た日本カーボン精製の分光分析用カーボン（黒鉛）である。これらの試料は、使用に先だって100℃で3時間真空乾燥した。さらに炭素のガス賦活処理の効果を調べるために、活性炭Aに対して表2に示すような種々の

表2 種々の処理を施した活性炭

記号	原料活性炭	処 理 条 件			B E T 表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
		ガ ス	温度(℃)	時間(hr)	
A 1	A	空気	400	4	1270
A 2	A 1	CO <sub>2</sub>	800	4	1330
A 3	A 1	H <sub>2</sub>	800	4	1360
A 4	A 1	N <sub>2</sub>	800	4	1260
A 5	A 1	NH <sub>3</sub>	800	4	1320

条件で処理を施した。すなわち、活性炭A約100gを内径5cmの管状電気炉に入れ、窒素ガス雰囲気です定の温度にまで上げたのち種々のガスを200ml/minの流速です定時間流すことにより処理を行った。後で述べるように、活性炭を400℃で空気処理すると触媒活性が著しく低下することが明らかになったので、あらかじめこのような処理によって活性の低下した活性炭を作っておき、これに対して種々の条件で処理を施した。表の試料A2～A5はこのようにして作ったものである。これらの炭素を懸濁電極とするために、乳鉢ですりつぶし、100 mesh から150 mesh の間の粉末を集めて使用した。なお、これらの炭素試料の表面積を液体窒素温度における窒素の吸着等温線からBET法により求めた。

また、懸濁炭素電極との比較のための平面炭素電極としてパラフィン充填黒鉛を使用した。これは、約85℃で溶融したパラフィン（mp 68～70℃）の中に表1の試料Dと同じ黒鉛片（6mm $\phi$ ×30mm）を入れ、真空ポンプで約15分真空に引いて細孔内の空気を抜き出したのち常圧に戻すことによって細孔内にパラフィンを充填したものであり、円筒の側面をパラフィンで被覆し底面をサンドペーパーで磨いて電極面とした。

懸濁炭素電極の分極測定のための装置を図1に示す。電解槽として内径

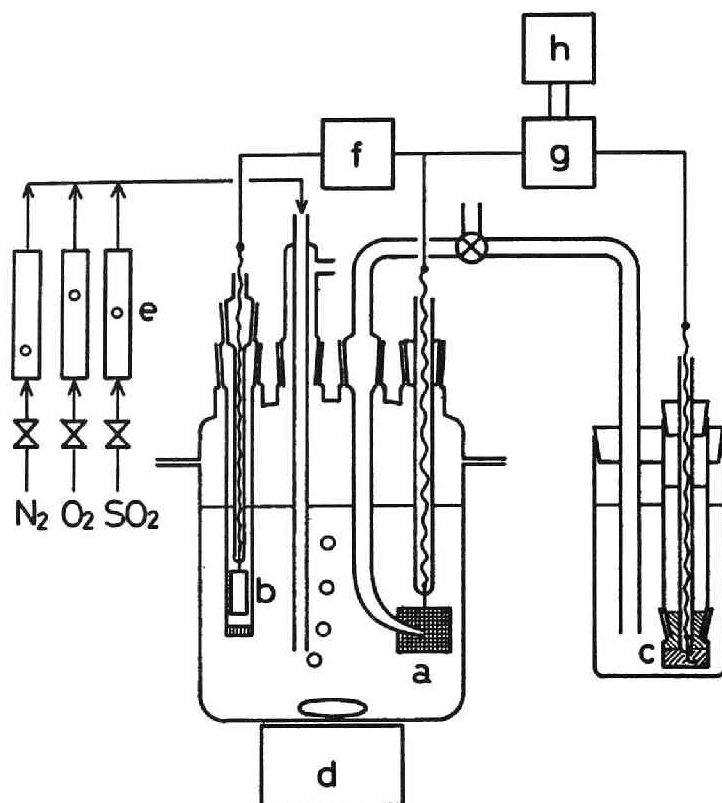


図1 実験装置図

- |               |                 |
|---------------|-----------------|
| a : 白金網集電子    | b : 対極          |
| c : 照合電極      | d : マグネチックスターラー |
| e : ガス流量計     | f : 定電流装置       |
| g : エレクトロメーター | h : 記録計         |

8cmの平底セパラブルフラスコを用い、密閉できるようにした。aは20mm×20mmの白金網(40 mesh)で懸濁炭素粒子に対する集電子の働きをする電極である。炭素粒子がこの白金網に出来るだけ均一に数多く衝突するために、電解液の流れに対して網面が直角になるように白金網を置き、フラスコの中心軸から網の中心までの距離が2cmとなるように固定した。液の攪拌のためにマグネティックスターラーを用い、その回転数の測定

には光電式回転計を利用した。攪拌子の寸法は  $8\text{ mm}^\phi \times 36\text{ mm}$  であった。  
b は白金対極，c は硫酸第一水銀照合電極である。照合電極を基準として  
測定された電極電位は同じ電解液における水素電極電位基準に換算した。  
電解液として  $1\text{ N-H}_2\text{SO}_4$  を用いた。電解槽および照合電極は恒温槽中で  
 $30^\circ\text{C}$  に保った。なお電解槽には分析のための電解液採取口をもうけたが，  
図では省略されている。懸濁炭素電極に対する電流・電位曲線を測定する  
には，定電流直流電源装置を用いて白金網電極と対極の間に一定電流を流  
し，白金網電極と照合電極の間の電位差をインピーダンス変換器を通して  
記録計で測定した。炭素粒子の衝突のため白金網電極の電位は不規則に変  
動するので，インピーダンス変換器の中にノイズ除去回路を組み込み，電  
位の平均値が測定されるようにした。二酸化硫黄，酸素および窒素はそれ  
ぞれ純度  $99.9\%$ ， $99.6\%$ ，および  $99.99\%$  の市販のボンベ入りのガ  
スをそのまま用いた。これらのガスの流量をニードル弁で一定の値に調節  
し，混合することによって一定組成の混合ガスを調製した。電流・電位曲  
線測定時には所定の混合ガスを連続的に吹き込み，また，反応速度測定時  
にはガスを十分に吹き込んで平衡に達せしめたのち，ガスを止めて容器を  
密閉し，一定時間毎に溶液中の二酸化硫黄を定量した。

懸濁炭素粒子による二酸化硫黄の接触酸化の速度を求めるために，電解  
液に溶解している二酸化硫黄の分析を行った。それには，電解液を  $2\text{ mL}$   
採取し，水  $50\text{ mL}$  に加えて希釈したのちデンプンを指示薬として  $0.01\text{ N}$   
ヨウ素溶液で手早く滴定した。<sup>4)</sup>

### 第3節 懸濁炭素電極の分極特性

最初に懸濁炭素電極における二酸化硫黄のアノード酸化反応および酸素  
のカソード還元反応に対する電流・電位曲線を別々に測定した。さらに二  
酸化硫黄および酸素が共存する場合のアノードおよびカソード分極特性を  
測定した。図2は活性炭  $A\ 0.5\text{ g}$  を電解液  $400\text{ mL}$  に懸濁させ，濃度



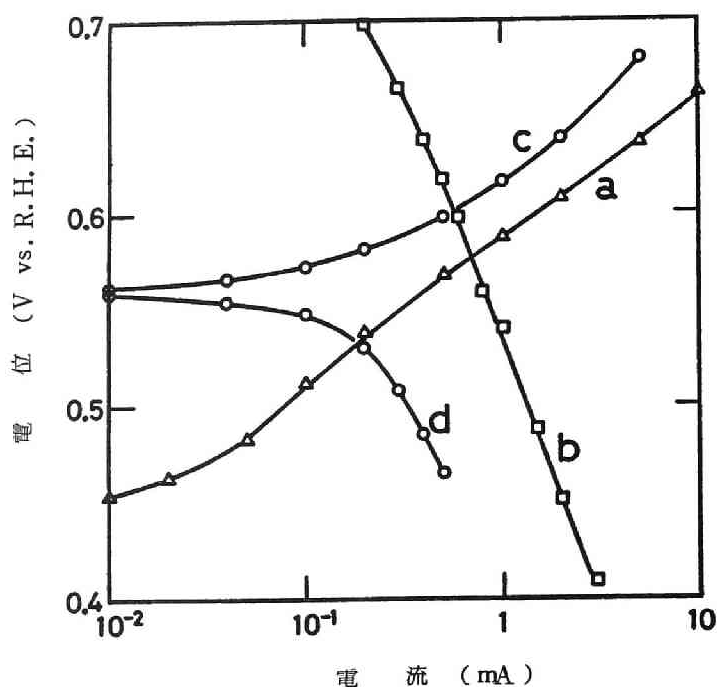


図2 懸濁炭素電極の分極曲線

炭 素：A ， 懸濁炭素量：0.5 g / 400 ml

攪拌速度：1000 rpm

ガス組成    a : SO<sub>2</sub> 0.5% , N<sub>2</sub> 99.5%  
               b : O<sub>2</sub> 99.5% , N<sub>2</sub> 0.5%  
               c , d : SO<sub>2</sub> 0.5% , O<sub>2</sub> 99.5%

a , c : アノード分極曲線

b , d : カソード分極曲線

0.5%の二酸化硫黄を吹き込んだ時のアノード分極特性，99.5%の酸素を吹き込んだ時のカソード分極特性およびそれぞれ同じ濃度の二酸化硫黄および酸素を吹き込んだ時のアノードおよびカソード分極特性を示している。<sup>\*1</sup>横軸の値は白金網電極に流した全電流値である。図2の曲線aは(2)式

\* 1 おのおのの気体の溶解度が他の気体の存在によって影響されないとすれば，0.5%の二酸化硫黄および99.5%の酸素に平衡な電解液（1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）中のおのおのの濃度はHenryの法則よりそれぞれ5.8 mmol/lおよび1.12 mmol/lとなる。但し，前者は30℃，後者は25℃での値である。

で表わされる二酸化硫黄のアノード酸化反応に対応し、曲線 b は(3)式または(4)式で表わされる酸素のカソード還元反応に対応するものと思われる。二酸化硫黄と酸素を同時に電解液中に吹込むと、0.56 V という静止電位が観測され、これより貴な電位でアノード電流(曲線 c)が、卑な電位でカソード電流(曲線 d)が流れた。曲線 c は曲線 a と同様、(2)式に対応し、一方、曲線 d は白金電極の場合に述べたように(4)式および(5)式に対応するものと思われる。何故ならば、一般に炭素上での酸素の4電子還元反応(3式)は極めて起りにくく、過酸化水素の段階までしか進まないといわれているからである。後に述べるように、図2の曲線 c および d の分極特性が二酸化硫黄の接触酸化に対する炭素の触媒的性質を特徴的に表わしている。なお、これらの測定は定電流法で行ったものであるが、電流設定後1分以内に定常電位が得られ、電流を増していった場合と減らしていった場合の測定値の差は2 mV 以下であった。

このような懸濁炭素電極との比較のために、平面炭素電極を用いた実験結果を次に示す。一般に炭素電極は多かれ少なかれ細孔構造を有しており、細孔内の物質移動の影響のため定常分極曲線を得るのが困難である。

Yeager ら<sup>5)</sup>は炭素上での酸素の還元反応を研究する際に、細孔をパラフィンで充填した炭素電極を用いて再現性のあるデータを得ているので、本研究においても同様な方法を適用してみた。図3に二酸化硫黄および酸素を溶解した硫酸中におけるパラフィン充填黒鉛電極に対する分極曲線を示す。図から明らかなようにこの電極は極めてわずかの電流で大きく分極し、しかも電位が定常値に達するのに10～20分の時間が必要であった。なお、図3に示した平滑白金電極に対する分極曲線と比較して黒鉛電極の電極活性が極めて低いことがわかる。また、平面炭素電極として細孔構造をほとんど持たないといわれているガラス状炭素および熱分解黒鉛を使ってみたが、いずれの場合も分極時の定常電位を得ることは不可能であった。このような平面炭素電極と違って懸濁炭素電極では、白金網に次々と新し

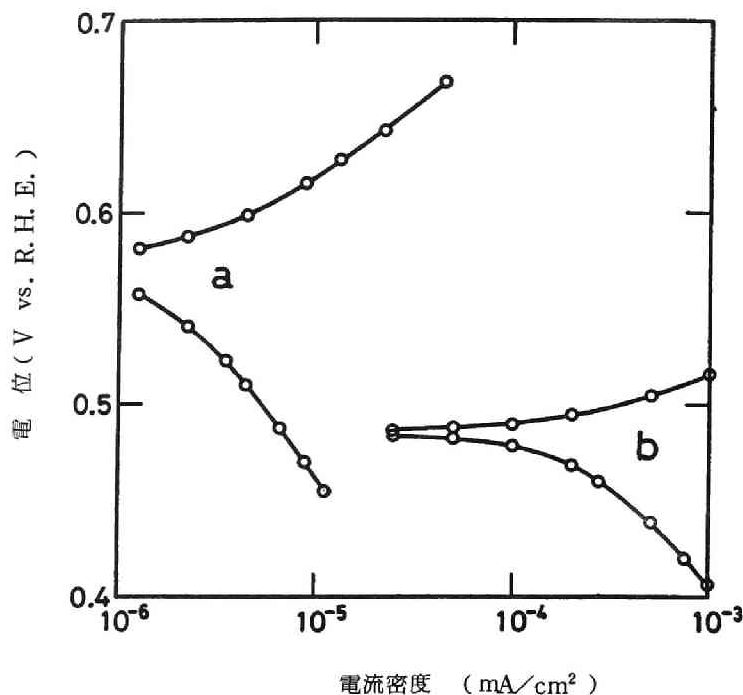


図3 パラフィン充填黒鉛電極および平滑白金電極の分極曲線

ガス組成：SO<sub>2</sub> 1.9%， O<sub>2</sub> 8.6%， N<sub>2</sub> 89.5%

a：パラフィン充填黒鉛電極

b：平滑白金電極

い炭素粒子が衝突し、瞬間的に電荷の移動が行われるので、炭素粒子の細孔内における物質移動の影響が常に一定に現われ、定常的な電流・電位曲線が再現性よく得られるものと思われる。しかも衝突する炭素粒子の数が多いため、観測される電流はかなり大きな値となる。

#### 第4節 分極特性に対する種々の因子の影響

懸濁炭素電極の分極特性は白金網電極に衝突する炭素粒子の数に関係するので、炭素添加量および攪拌速度の影響を検討した。図4は活性炭Aを電解液400ml当り0～0.5g添加した時の二酸化硫黄0.5%，酸素

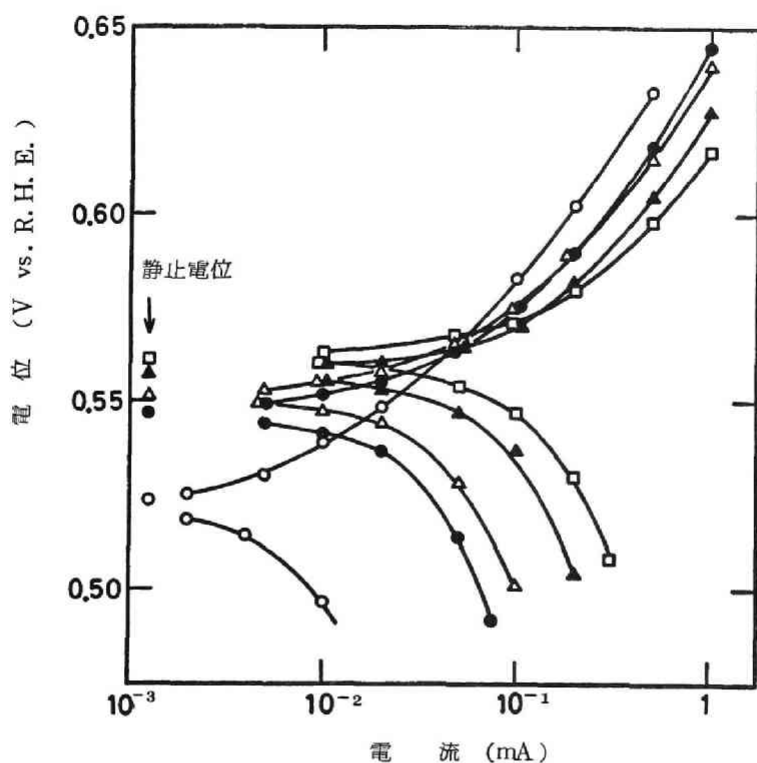


図4 種々の量の懸濁炭素に対する分極曲線

炭素：A， 攪拌速度：1000 rpm

ガス組成：SO<sub>2</sub> 0.5%， O<sub>2</sub> 99.5%

懸濁炭素量（電解液400 ml中）

○：0 g， ●：0.05 g， △：0.1 g， ▲：0.3 g，  
□：0.5 g

99.5%の混合ガスに対するアノードおよびカソード分極曲線を示している。炭素添加量0gの曲線は白金網そのものの表面でのアノードおよびカソード反応を表わしている。活性炭の添加量を増していくとアノードおよびカソード分極曲線は次第に右へずれていく。このことは炭素添加量の増加と共に白金網に衝突する炭素粒子の数がふえるため、一定電位におけるアノードあるいはカソード電流が大きくなることを意味している。カソー

ド分極曲線は炭素の添加によって著しく右へ移動し、白金網上でのカソード反応は衝突する炭素粒子上での反応に比べて殆んど無視できる。これに対して、アノード反応は、白金網自体の上でもかなり起こり、炭素の添加量が少いと白金網上での反応が無視し得ないことがわかる。

前章において白金平板電極上での二酸化硫黄の接触反応速度を分極抵抗法により測定できることを述べたが、ここでも同様の考え方を適用することができる。すなわち、図4の分極曲線より、静止電位近傍での微小分極曲線をかき直すと図5が得られ、このグラフの原点における勾配の逆数

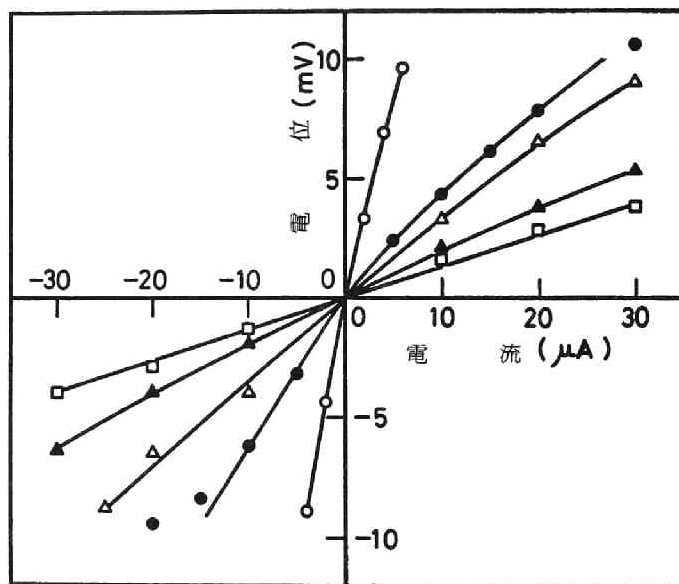


図5 種々の量の懸濁炭素に対する静止電位近傍での微小分極曲線

実験条件および記号は図4と同じ。

$(di/dE)_{E_r}$  が白金網に衝突する炭素粒子上での接触反応速度の尺度になるものと思われる。この勾配の逆数を炭素添加量に対して図示すると図6が得られ、両者がほぼ比例関係にあることがわかる。炭素量の少ない部分で

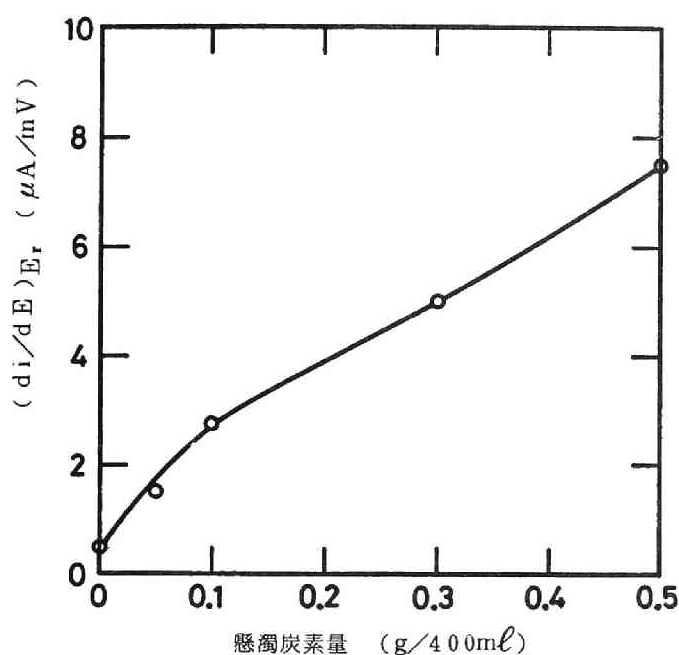


図6 懸濁炭素量と  $(di/dE)_{E_r}$  の関係

直線関係からのずれが起るのは上に述べたように白金網自体の効果が表われるためである。ところで Schwabe ら<sup>6)</sup> は硫酸中における水素やメタノールのアノード酸化に対する、白金黒，ラネーニッケル，白金添加炭素などの触媒能を懸濁電極を用いて研究している。彼らはこれらの触媒のうちで白金添加炭素が実際にはすぐれた触媒能を有するにもかかわらず，懸濁電極ではわずかの電流しか取り出せず，しかも一定電位において流れる電流が触媒添加量に殆んど依存しないことを述べ，触媒粒子と集電子の間の電荷移動が阻害される可能性を示唆している。本研究では触媒能の尺度として静止電位近傍での微小分極曲線の勾配の逆数  $(di/dE)_{E_r}$  をとったが，上に述べたようにこの値が炭素添加量に比例することから，触媒能を正しく表わしているものと思われる。炭素の添加量が少ない場合，分極測定結果に白金網自体の影響が現われるので，以下の実験では電解液 400 ml

に対して 0.5 g を添加することにした。

次に，分極特性に対する攪拌速度の影響を調べた。静止電位近傍での微小分極曲線より  $(di/dE)_{E_r}$  の値を求め，攪拌速度に対して図示すると図 7 が得られた。単位時間に白金網に衝突する粒子数は攪拌速度に比例する

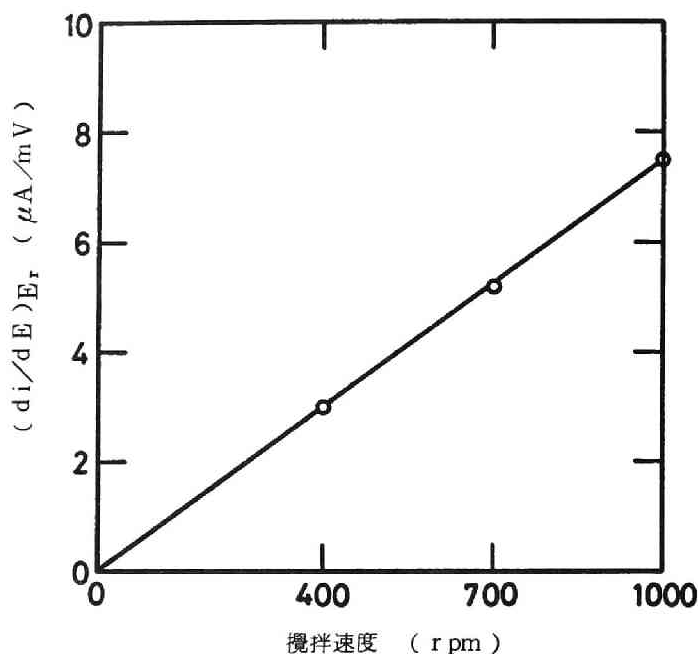


図 7 攪拌速度と  $(di/dE)_{E_r}$  の関係

炭素：A，懸濁炭素量：0.5 g / 400 ml

ガス組成：SO<sub>2</sub> 0.5%，O<sub>2</sub> 99.5%

ので， $(di/dE)_{E_r}$  の値は白金網に対する懸濁粒子の衝突頻度に比例することになる。

#### 第 5 節 懸濁電極の電流・電位特性の解析

懸濁電極で観測される電流・電位曲線の形状については Lazorenko ら<sup>7)</sup>によって論じられているので，彼らの方法に従って若干の検討を加えた。

今，集電子をアノード方向に分極する場合を考えると，懸濁粒子の衝突によって集電子に流れる電流は，

$$i = \nu \Delta q \quad (6)$$

で表わされる。ここで $\nu$ は単位時間に集電子に衝突する平均粒子数， $\Delta q$ は1回の衝突の際に集電子から粒子に移動する平均電気量である。全粒子の数を $n$ ，1個の粒子が集電子に衝突してから再び衝突するまでの時間を $\tau$ とすれば，次の関係が成り立つ。

$$\nu = \frac{n}{\tau} \quad (7)$$

集電子に衝突する前および後の粒子の平均の電位をそれぞれ $E_2$  および $E_3$ とすれば， $\Delta q$  は次の式で表わされる。

$$\Delta q = C (E_3 - E_2) w \sigma \quad (8)$$

ここで， $C$ は懸濁粒子の単位面積当りの電気容量， $w$ は粒子1個の重量， $\sigma$ は粒子の比表面積である。定常状態において，電気量 $\Delta q$  は時間 $\tau$ の間に粒子上で起る電気化学反応によって消費され，その間に粒子の電位は $E_3$ から $E_2$  まで変化する。粒子上での電気化学反応（アノード反応）が

$$i_a = i_{a0} \exp \left\{ \frac{\alpha F}{RT} (E' - E_a) \right\} \quad (9)$$

で表わされる速度で進むと仮定する。ここで $E'$ は着目粒子の電位， $E_a$ は平衡電位， $i_{a0}$ は交換電流密度， $\alpha$ は定数である。集電子から離れた後の粒子の電位に対して，次の式が成り立つ。

$$-C \frac{dE'}{dt} = i_{a0} \exp \left\{ \frac{\alpha F}{RT} (E' - E_a) \right\} \quad (10)$$

この微分方程式を $t = 0$  で $E' = E_3$ ， $t = \tau$  で $E' = E_2$  という条件で解けば次の式が得られる。

$$\frac{i_{a0} \tau}{C} = \frac{RT}{\alpha F} \left[ \exp \left\{ -\frac{\alpha F}{RT} (E_2 - E_a) \right\} - \exp \left\{ -\frac{\alpha F}{RT} (E_3 - E_a) \right\} \right] \quad (11)$$



(6), (7), (8)および(11)式より,

$$i_a = n w \sigma \cdot \frac{\alpha F i_{a0} (E_3 - E_2) \exp \left\{ \frac{\alpha F}{RT} (E_3 - E_a) \right\}}{RT \left[ \exp \left\{ \frac{\alpha F}{RT} (E_3 - E_2) \right\} - 1 \right]} \quad (12)$$

さて、粒子と集電子の電氣的接触が良好で、接触の間に粒子の電位が集電子の電位  $E$  に等しくなるとすると  $E_3 = E$  である。また、 $\tau$  が小さいか又は反応速度が小さいため、 $E_3 - E_2 \ll \frac{RT}{\alpha F}$  の条件が成立するときには、(12)式の分母の指数項を展開して次のような近似式を得ることができる。

$$i_a = n w \sigma i_{a0} \exp \left\{ \frac{\alpha F}{RT} (E - E_a) \right\} \quad (13)$$

すなわち、このような条件では、懸濁電極は通常の平板電極と同様な電流・電位特性を示すことになる。カソード反応についても同様の式を導くことができる。ところで、Gerischer ら<sup>2)</sup> は白金黒、パラジウム黒およびラネーニッケルを懸濁電極として水素のアノード酸化を研究し、広い電位範囲にわたって電流と過電圧の間に比例関係を認めている。そして集電子の電位を一定に保った時、1個の粒子が集電子に衝突する際の電流波形をオッシログラフで測定し、衝突の際に放電される電気量が粒子に吸着されている水素原子に相当する電気量の2%にすぎないことを示し、その原因を粒子と集電子の接触点におけるオーム抵抗に求めている。本研究で行った炭素上での二酸化硫黄の酸化あるいは酸素の還元は、Gerischer らの反応系に比べて極めて遅い反応であること、図2の曲線aおよびbから明らかのように  $\log i$  と  $E$  が直線関係を示すことにより、このような系では(13)式に対応する条件 ( $E_3 = E$ ,  $E_3 - E_2 \ll \frac{RT}{\alpha F}$ ) が成立していると思われる。

次に上に述べた Lazorenko らの取扱いを懸濁粒子の上でアノード反応とカソード反応が同時に起るような場合について適用した。懸濁粒子上で(19)式のアノード反応の他に次式で表わされるカソード反応が起ると考える。

$$i_c = -i_{c0} \exp \left\{ -\frac{\beta F}{RT} (E - E_c) \right\} \quad (14)$$

ここで  $E_c$ ,  $i_{c0}$  および  $\beta$  はそれぞれこの反応に対する平衡電位, 交換電流密度および定数である。粒子上での正味の電荷移動速度は  $i = i_a + i_c$  であり, 静止電位  $E = E_r$  では  $i_a = |i_c| (= i_r)$  であるから, これらの関係より次の式が導かれる。

$$i = i_r \left[ \exp \left\{ \frac{\alpha F}{RT} (E - E_r) \right\} - \exp \left\{ -\frac{\beta F}{RT} (E - E_r) \right\} \right] \quad (15)$$

静止電位からの電位の変化が小さく,  $E - E_r \ll \frac{RT}{\alpha F}$  であれば, (15) 式の指数項を展開することにより次のように近似することが出来る。

$$i = \frac{(\alpha + \beta) F i_r}{RT} (E - E_r) \quad (16)$$

先と同様に 1 つの懸濁粒子が集電子に衝突した後の粒子の電位に対して次の式が成り立つ。

$$-C \frac{dE'}{dt} = \frac{(\alpha + \beta) F i_r}{RT} (E' - E_r) \quad (17)$$

$t = 0$  で  $E' = E_3$ ,  $t = \tau$  で  $E' = E_2$  という条件で積分して,

$$\frac{i_r \tau}{C} = \frac{RT}{(\alpha + \beta) F} \ell_n \left( \frac{E_3 - E_r}{E_2 - E_r} \right) \quad (18)$$

(6), (7), (8) および (18) 式より,

$$i = n w \sigma \cdot \frac{(\alpha + \beta) F i_r (E_3 - E_2)}{RT \ell_n \left( \frac{E_3 - E_r}{E_2 - E_r} \right)} \quad (19)$$

ここで, 先と同様に粒子と集電子の接触が良く ( $E_3 = E$ ),  $\tau$  が小さいか, あるいは反応速度が小さいため  $E_2 \approx E_3$  という条件が成立するとき, (19) 式は次のように近似される。

$$i = n w \sigma i_r \frac{(\alpha + \beta) F (E - E_r)}{RT} \quad (20)$$

すなわち，集電子に流れる電流は静止電位からの電位のずれに比例することになる。しかし，(2)式によれば，電流・電位曲線の形状は $\tau$ の値に依存しないはずであるが，図7に示す実験結果は $(di/dE)_{E_r}$ の値が攪拌速度に比例し，従って $\tau$ に逆比例することを示している。また，実験に用いた電解槽の大きさに比べて白金網集電子の寸法が小さいことから， $E_2 \approx E_3$ という条件は成り立たず，むしろ $E_2 \approx E_r$ と考える方が妥当である。 $E_3 = E$ ， $E_2 = E_r$ とすれば，(6)，(7)および(8)式より次の式が得られる。

$$i = \frac{nw\sigma}{\tau} C(E - E_r) \quad (2)$$

(2)式によれば，静止電位近傍での電流電位曲線の勾配の逆数 $(di/dE)_{E_r}$ が添加する炭素の量 $(nw)$ および，攪拌速度に比例する事実を説明することができる。

次に粒子の電気容量 $C$ の物理的意味を考えてみると，本研究におけるような反応系では， $C$ は単なる二重層容量だけではなく，吸着中間体に付随する擬似容量をも含む量と考えられる。白金上での二酸化硫黄のアノード酸化反応においてTemkin型の吸着中間体が生じることを前章で述べた。また，白金上での酸素の還元反応においても同様な吸着中間体を経て反応が進むことが報告されている<sup>8)</sup>。従って炭素上でのこれらの反応においても吸着中間体が生じることは十分に考えられることである。Conway<sup>9)</sup>によれば，電極反応におけるある吸着中間体に付随する擬似容量は

$$C_{ad} = k' \frac{d\theta}{dE}$$

で表わされる。ここで $\theta$ は吸着中間体の被覆率， $k'$ は電極面の吸着活性点の密度および吸着中間体生成時に授受される電荷数によって決まる定数である。 $d\theta/dE$ はTemkin型の吸着中間体の場合，電位に殆んど依存せず，電極表面の不均一性あるいは吸着中間体同志の相互作用によって決まる値となる。種々の炭素に対して $d\theta/dE$ の値を一定と仮定すれば，吸着擬似

容量  $C_{ad}$  は炭素上の吸着活性点の密度に比例することになる。従って静止電位近傍での  $(di/dE)_{E_r}$  の値は、他の条件が一定ならば、炭素上の吸着活性点の密度を表わすものと思われる。

#### 第6節 種々の炭素の分極特性と化学分析による反応速度の対比

上に述べたように、二酸化硫黄および酸素を溶解した硫酸中に炭素粉末を分散させ、懸濁電極としてその分極特性を測定することにより、触媒能に関する知見を得ることができる。そこで、次に種々の炭素についてこの

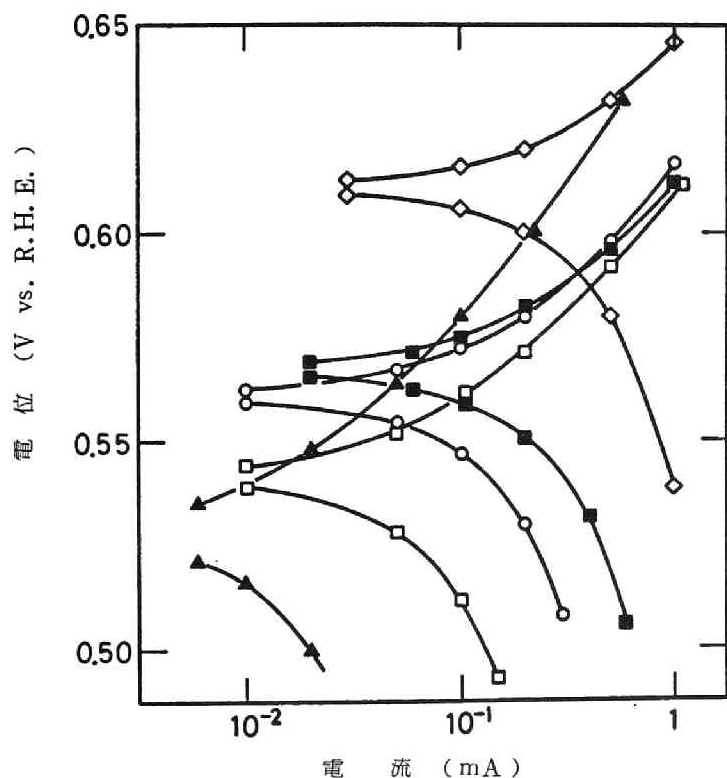


図8 種々の炭素に対する分極曲線

懸濁炭素量：0.5 g/400 ml, 攪拌速度：1000 rpm

ガス組成：SO<sub>2</sub> 0.5%, O<sub>2</sub> 99.5%

炭素 ○：A, □：A1, ■：A2, ◇：A5, ▲：D

ような測定を行い，さらに化学分析によって実際の二酸化硫黄の接触酸化速度を測定し，これらの結果を比較検討した。図8は種々の炭素0.5gを電解液400mlに分散させ，1000rpmの速度で攪拌しながら，二酸化硫黄0.5%，酸素99.5%の混合ガスを吹込んだ時の分極曲線を示す。図よりアノードおよびカソード分極曲線の傾向が炭素の種類によってかなり異なることがわかる。また，それぞれの炭素に対する静止電位近傍での微小分極曲線を図9に示し，図9の原点における勾配から求めた $(di/dE)_{E_r}$

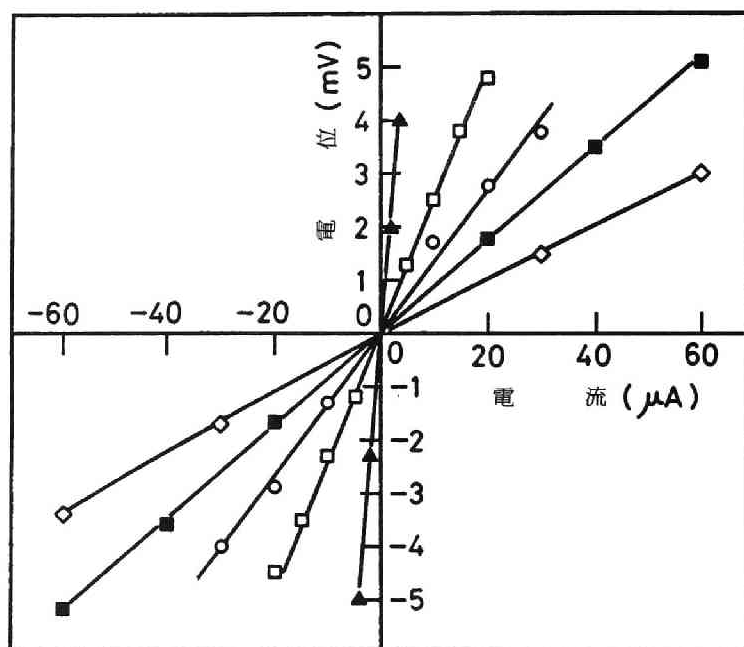


図9 種々の炭素に対する静止電位近傍での微小分極曲線  
実験条件および記号は図8と同じ。

の値を表3に示す。この値が炭素の種類によって異なるのは，前節で述べたように，それぞれの炭素の持つ電気容量，従って吸着活性点の密度が異なるためである。なお，それぞれの炭素に対する静止電位の値も表3に示す。さらに上記分極曲線測定時と同じ条件の下で，種々の炭素を懸濁させ

表 3 種々の炭素の電気化学的特性と触媒活性

炭 素	$(di/dE)_{E_r}$ ( $\mu A/mV$ )	静 止 電 位 (V vs. R.H.E.)	SO <sub>2</sub> 酸化 反 応 速 度 (mg/hr)
A	7.3	0.561	46
B	16.0	0.561	48
C	10.0	0.548	36
D	0.9	0.529	2
A 1	4.2	0.541	15
A 2	12.0	0.568	80
A 3	11.3	0.564	60
A 4	9.6	0.563	56
A 5	18.8	0.611	112

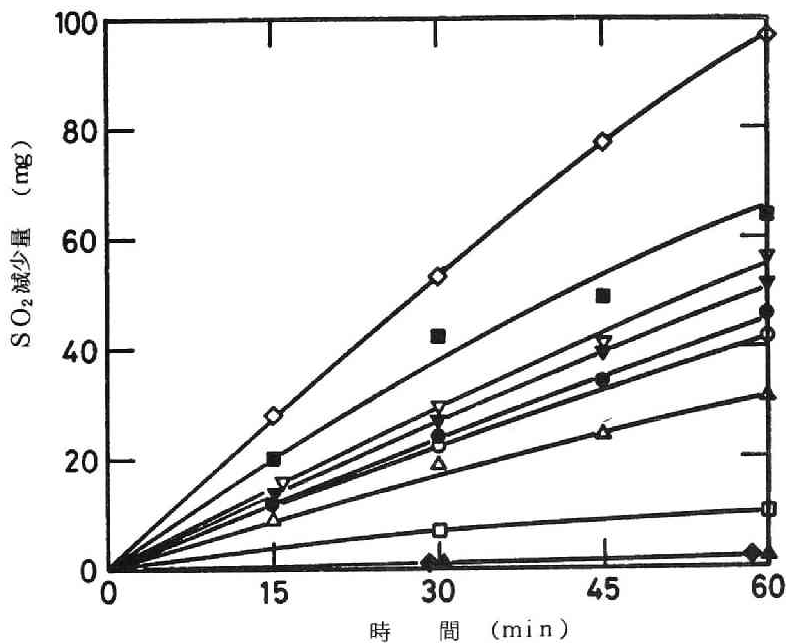


図 10 種々の炭素懸濁液中での二酸化硫黄の減少量と時間の関係

懸濁炭素量：0.05g，攪拌速度：1000rpm

ガス組成：SO<sub>2</sub> 0.5%，O<sub>2</sub> 99.5%

炭素 ○：A，●：B，△：C，▲：D，□：A1  
 ■：A2，▽：A3，▼：A4，◇：A5  
 ◆：炭素添加せず

た時に観測される溶液中の二酸化硫黄の減少の様子を図 10 に示す。<sup>\*2</sup>但し、この実験では二酸化硫黄の分析の都合上、炭素添加量を 0.05 g とした。図 10 の曲線の初期の勾配より求めた二酸化硫黄の酸化反応速度を表 3 に示す。炭素の電気化学的な活性度を表わす  $(di/dE)_{E_r}$  の値と実際の二酸化硫黄酸化速度の関係を示すと図 11 のようになる。この図より明らかのように、実験に用いた種々の炭素について電気化学特性と実際の反応速度の間にはほぼ直線関係が存在する。このことは、炭素上での二酸化硫黄の

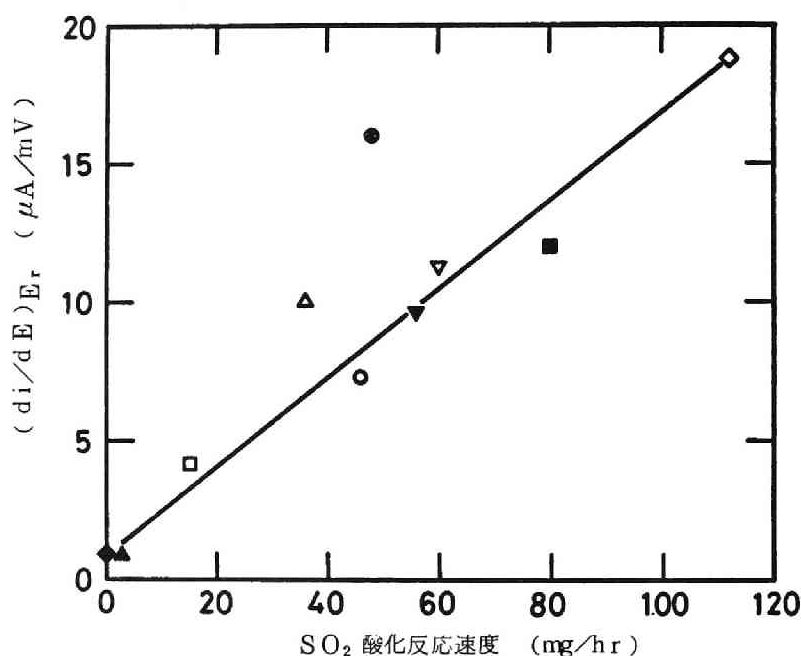


図 11 種々の炭素に対する二酸化硫黄酸化反応速度と  $(di/dE)_{E_r}$  の関係

記号は図 10 と同じ。

\* 2 この実験において電解液の量は 400 ml, 電解槽の気相の容積は約 200 ml であるので、二酸化硫黄 0.5%, 酸素 9.5% の混合ガスを導入して平衡に達せしめたとき、気相および液相に存在する二酸化硫黄の量はそれぞれ 0.05 および 2.5 mmol, 酸素の量はそれぞれ 1.0 および 0.5 mmol であり、二酸化硫黄に比べて酸素が過剰であった。

接触酸化反応が電気化学的な機構で進むことの一つの証明となる。図 1 1  
の中で活性炭 B および C が直線からかなりはずれている理由として、その  
物理化学的な性質の違いによる白金網との衝突頻度の相違あるいは白金網  
への付着の影響などが考えられる。

次に、活性炭のガス賦活処理による触媒能の変化を考察した。図 1 1 よ  
り明らかなように、炭素を 4 0 0 ℃で空気と接触させると触媒能が著しく  
低下する。そして、このような処理をした炭素をさらに 8 0 0 ℃で二酸化  
炭素、窒素あるいは水素のガス中に保つと触媒能が向上し、また 8 0 0 ℃  
でアンモニアガスと反応させると著しく高い触媒能が得られることがわか  
った。第 1 編第 2 章で酸素の電気化学的還元反応に対する炭素の活性度が、  
4 0 0 ℃での空気処理によって低下し、8 0 0 ℃での二酸化炭素あるいは  
アンモニア処理によって著しく向上することを述べたが、この傾向は本研  
究の場合と一致している。また、図 8 において、二酸化硫黄の電気化学的  
酸化に対応するアノード分極曲線は炭素の種類によって大差ないが、酸素  
の電気化学的還元に対応するカソード分極曲線は、二酸化硫黄接触酸化触  
媒能の高い炭素ほど、右の方に現われている。その結果、触媒能の高い炭  
素ほど静止電位が高くなっている。以上の結果より、酸素の還元反応に対  
する触媒能が高いものほど、二酸化硫黄接触酸化反応に対しても有効な触  
媒になると言える。

## 第 7 節 結論

活性炭吸着法排煙脱硫における活性炭上での二酸化硫黄接触酸化反応を  
電気化学的観点より解明し、性能の優れた活性炭を得ることを目的として  
研究を行った。

白金を用いた実験結果より、炭素上での二酸化硫黄の接触酸化反応が(2)  
(4)および(5)式を経て進行すると推測されるので、炭素電極について二酸化  
硫黄のアノード酸化および酸素のカソード還元に対する分極測定を行うこ



とを試みた。しかし、通常の平面炭素電極では炭素内の細孔構造のため満足すべき定常分極曲線を得ることが出来なかった。そこで炭素の粉末を溶液に分散し、懸濁電極として測定を行った結果、再現性よく定常分極曲線を測定できることがわかった。二酸化硫黄単独のアノード分極曲線、酸素単独のカソード分極曲線、さらに両者共存時のアノードおよびカソード分極曲線を比較することにより、両者が共存する場合に、懸濁炭素粒子上で二酸化硫黄のアノード酸化と酸素のカソード還元が同時に起る可能性が認められた。

二酸化硫黄および酸素を溶解した電解液に対して、懸濁させる炭素粉末の量および溶液の攪拌速度を変えた場合、静止電位近傍での微小分極曲線の勾配の逆数  $(di/dE)_{E_r}$  の値はほぼこれらの量に比例した。従ってこの値が炭素粒子の白金網電極への衝突頻度に比例する量であることが明らかになった。懸濁粒子が集電子に衝突する際に移動する電気量を定量的に考察することにより、他の条件が同じならば  $(di/dE)_{E_r}$  の値が炭素の電気化学的活性の尺度になることを示した。

次に、種々の炭素について測定した二酸化硫黄接触酸化に対する電気化学的活性度と化学分析により求めた実際の接触酸化反応速度を比較した結果、両者の間にはほぼ直線関係が成立した。このことから炭素上での二酸化硫黄の接触酸化に対する電気化学的反応機構の妥当性が証明された。

種々のガス賦活性炭素について得られた分極曲線を検討することにより、二酸化硫黄の接触酸化に対する触媒能は、酸素の電気化学的還元反応に対する触媒能と同じ傾向を示すことが明らかになった。従って、酸素の電気化学的還元を促進するような処理を施すことにより、二酸化硫黄の酸化触媒能を高めることができる。このような事実は、排煙脱硫用活性炭を製造する際の賦活処理や添加する触媒を探す上で重要な指針になるものと思われる。

文献

- 1) 平井竹次, 電気化学, 40, 627 (1972).
- 2) J. Held, H. Gerischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, 921 (1963).
- 3) M.L. Kronenberg, J. Electroanal. Chem., 24, 357 (1970).
- 4) JIS K0103.
- 5) E. Yeager, P. Krouse, K.V. Rao, Electrochim. Acta, 9, 1057 (1964).
- 6) K. Schwabe, A. Stasko, J. Electroanal. Chem., 11, 308 (1966).
- 7) R.M. Lazorenko-Manevich, A.V. Ushakov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 161, 156 (1965).
- 8) A. Damjanovic, V. Brusic, Electrochim. Acta, 12, 615 (1967).
- 9) B.E. Conway, "Theory and Principles of Electrode Processes", Ronald Press (1965) p.138.

## 第4章 充填層における活性炭の二酸化硫黄吸着特性\*

### 第1節 緒言

酸素と水蒸気が存在する条件での活性炭による二酸化硫黄の吸着は、反応物である二酸化硫黄、酸素および水蒸気の細孔内拡散、炭素表面での接触酸化反応および反応生成物である硫酸の細孔内での蓄積という過程が組み合わさって起る現象である。前章までの研究で、炭素表面での二酸化硫黄の接触酸化反応に対する電気化学的な側面を明らかにすることができたので、本章では活性炭充填層を用いた二酸化硫黄吸着実験の結果を化学工学的に解析することにより活性炭の吸着特性を求め、前章で求めた電気化学的特性と比較した。さらに、第1編第2章で得た酸素の電気化学的還元反応に対する炭素の触媒活性に関する知見と照らし合わせて、炭素の二酸化硫黄接触酸化に対する触媒能と炭素の表面化合物の関係を考察した。このような研究に基づいて排煙脱硫用としてすぐれた性能を持つ活性炭を得る方法を検討した。

### 第2節 実験方法

従来、活性炭による二酸化硫黄の吸着現象を調べるために、熟天秤による吸着速度の測定や活性炭充填層における吸着特性の測定が行われてきた。熟天秤型測定装置はある一定条件における吸着量の経時変化を精密に測定するのに適している。一方、実際の脱硫装置における活性炭の実用的な特性を知るためには充填層を用いた実験が役立つ。本研究では主として後者の充填層を用いた吸着実験を行い、化学工学的な解析を行うことにより、活性炭の二酸化硫黄吸着特性を求めた。

実験に用いた充填層形式の吸着測定装置を図1に示す。活性炭充填塔と

---

\* この章の内容については、電気化学協会第41回大会（昭和49年4月，千葉）にて発表。

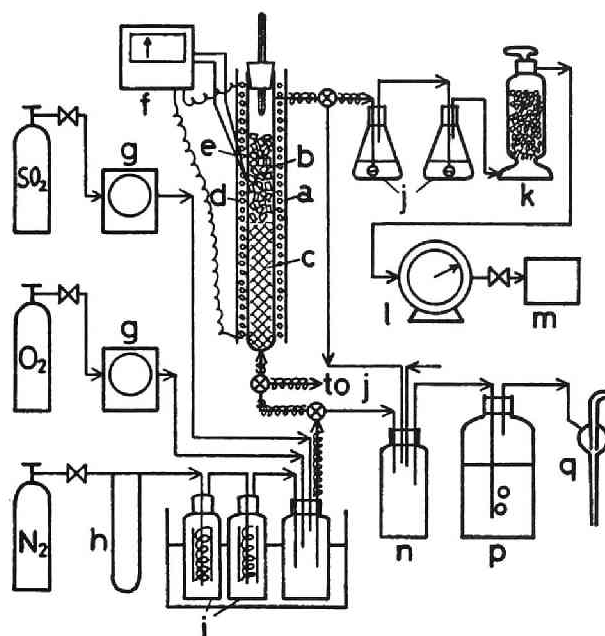


図1 吸着測定装置

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| a : 充填塔                          | b : 活性炭充填層  |
| c : ラシヒリング                       | d : ヒーター  |
| e : 熱電対                          | f : 温度調節器   |
| g : ガス定量ポンプ                      | h : 流量計   |
| i : 水蒸気発生器                       | j : SO <sub>2</sub> 吸収器 (3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) |
| k : 乾燥塔 (シリカゲル)                  | l : ガスメーター  |
| m : 吸引ポンプ                        | n : 圧力調節びん  |
| p : SO <sub>2</sub> 吸収びん (苛性ソーダ) | q : 水流ポンプ   |

して内径2cm,長さ50cmのパイレックスガラス管を用い,下部20cmに磁製ラシヒリングを充填して予熱部とし,その上部に15cmの高さに活性炭を充填した。充填塔の外側にコードヒーターを巻き,温度調節器を用いて一定温度(100℃または150℃)に保った。二酸化硫黄,酸素および窒素ガスとしては市販のボンベ入りのものを用いた。窒素ガスの流量調節は減圧弁とニードル弁によって行い,二酸化硫黄および酸素ガスについ

ては、回転コップ式微量ガス定量ポンプを用いた。水蒸気を供給するために、恒温槽で所定の温度に保った水に一定流量に調節した窒素ガスを通過させ、その温度での飽和蒸気圧に相当する水蒸気を窒素ガスに同伴させた。これらのガスを混合器で混合したのち、活性炭充填層に通した。充填層から出たガスは水酸化ナトリウム溶液を入れた吸収ビンに通して二酸化硫黄を吸収除去したのち大気に放出した。吸収ビンの前に圧力調整用のビンを置き、充填層出口での圧力がほぼ大気圧に等しくなるようにした。充填層入口あるいは出口における二酸化硫黄の濃度を測定する際には、ガスの一定量を一定速度で吸引して3%過酸化水素水に通し、二酸化硫黄と過酸化水素の反応で生成した硫酸をメチルレッド・メチレンブルー混合溶液を指示薬として0.1 N-NaOH溶液で滴定した<sup>1)</sup>。充填層の入口および出口でガス中の水蒸気が凝縮するのを避けるため、管を帯ヒーターによって保温した。表1に充填層吸着実験の条件を示す。このような条件で活性炭充填層

表1 実験条件

充填塔内径	2 cm $\phi$
充填層高さ (h)	15 cm
ガス流量	142 ml/min (20℃)*
ガス組成	SO <sub>2</sub> 2.2%**
	O <sub>2</sub> 20.5%
	H <sub>2</sub> O 6.7%
	N <sub>2</sub> 70.6%
温度	100℃ 又は 150℃

\*  $u = 1.09 \text{ cm/sec}$  (150℃)

\*\*  $C_0 = 3.98 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  (150℃)

に二酸化硫黄含有ガスを流しながら一定時間毎に充填層出口の二酸化硫黄濃度を測定し、破過曲線を求めた。実際に行われている重油燃焼排ガスの脱硫条件に比べて、表1の条件では二酸化硫黄の濃度が高く、空塔速度が小さいけれども、これは小型の装置で短時間に活性炭の吸着特性を求める

ためである。ところで先に述べたように充填層のような積分型反応器は実際の装置の特性を調べるのには便利であるが、直接反応速度を求めるのには不向きである。そこで活性炭による二酸化硫黄の吸着速度を直接求めるために、活性炭の充填高さを小さく、ガスの流通速度を大きくして、充填層入口および出口の二酸化硫黄の濃度差が殆んど生じないような条件で、活性炭上に生成する硫酸の量を測定した。硫酸生成量の測定には、使用した活性炭をソックスレー抽出器に入れ、純水で4時間抽出を行い、抽出液を0.1 N-NaOH溶液で滴定した。

実験に使用した活性炭は前章で用いたものと同じである。処理条件および物性をまとめて表2に示す。見掛密度は活性炭の外形寸法と重量から求

表2 試料活性炭の処理条件および物性

記号	原 料	処 理 条 件			形 状	見掛密度 (g/cm <sup>3</sup> )	充填密度 (g/cm <sup>3</sup> )	BET 表面積 (m <sup>2</sup> /g)	ミクロ孔 容 積 (cm <sup>3</sup> /g)	ミクロ孔 平均径 (Å)
		ガス	温度 (°C)	時間 (hr)						
A	ヤシ殻				4mm $\phi$ ×6mm円柱	0.59	0.35	1170	0.50	17.0
B	ヤシ殻				4mm $\phi$ ×8mm円柱	0.62	0.38	1160	0.50	17.2
C	石炭				4~5mm $\phi$ 球	0.95	0.45	930	0.50	21.5
A1	試料A	空気	400	4	4mm $\phi$ ×6mm円柱	0.57	0.35	1270	0.57	18.1
A2	試料A1	CO <sub>2</sub>	800	4	〃	0.50	0.34	1330	0.59	17.7
A3	〃	H <sub>2</sub>	800	4	〃	0.51	0.34	1360	0.61	18.0
A4	〃	N <sub>2</sub>	800	4	〃	0.52	0.34	1260	0.55	17.4
A5	〃	NH <sub>3</sub>	800	4	〃	0.51	0.34	1320	0.58	17.6

めた値であり、充填密度は上記の充填塔に充填した場合の値である。BET表面積Sは液体窒素温度(-196°C)での窒素の吸着等温線より求め、ミクロ孔容積 $v_p$ は同じ温度における窒素の相対圧0.93での吸着量(直径300Å以下の細孔容積に相当)より求めた。平均ミクロ孔直径dは、ミクロ孔がすべて円筒状であり、BET表面積がすべてミクロ孔によるも

のと仮定して  $d = 4 v_p / S$  より求めた。<sup>2)</sup> また、液体窒素温度での窒素の吸着等温線から Dollimore 法<sup>3)</sup> によりミクロ孔分布を求めた。その結果を図 2 に示す。図 2 には試料 A, C および A 2 の測定結果のみが示されてい

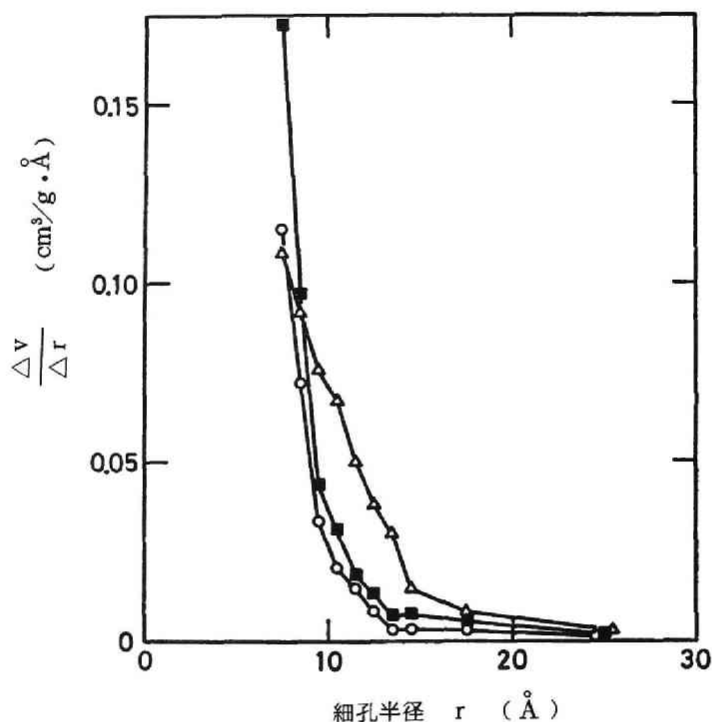


図 2 活性炭の細孔分布

活性炭

○ : A, △ : C, ■ : A 2

るが、試料 B は試料 A と、試料 A 1, A 3, A 4 および A 5 は試料 A 2 とほぼ同様のミクロ孔分布を有していた。

### 第 3 節 充填層における二酸化硫黄吸着特性

活性炭充填層に二酸化硫黄含有ガスを流すと、二酸化硫黄の吸着が起るため、充填層入口から出口に向って次第に二酸化硫黄濃度が減少する。時

間の経過と共に活性炭粒子内に生成硫酸が蓄積され、充填層の入口から順次吸着速度が低下し、吸着の起る部分（吸着帯）が次第に充填層出口の方向へ移動する。そしてついには充填層で吸着しきれない二酸化硫黄が充填層出口に漏出し始め、その濃度は時間と共に次第に高くなる。このような吸着層出口における被吸着物質濃度の時間的变化を示す図は破過曲線と呼ばれる。表 1 の条件で充填層温度を 100℃ に保った場合の破過曲線を図 3 に示す。図 3 における試料 A2' および A5' は表 2 に示した A2 および

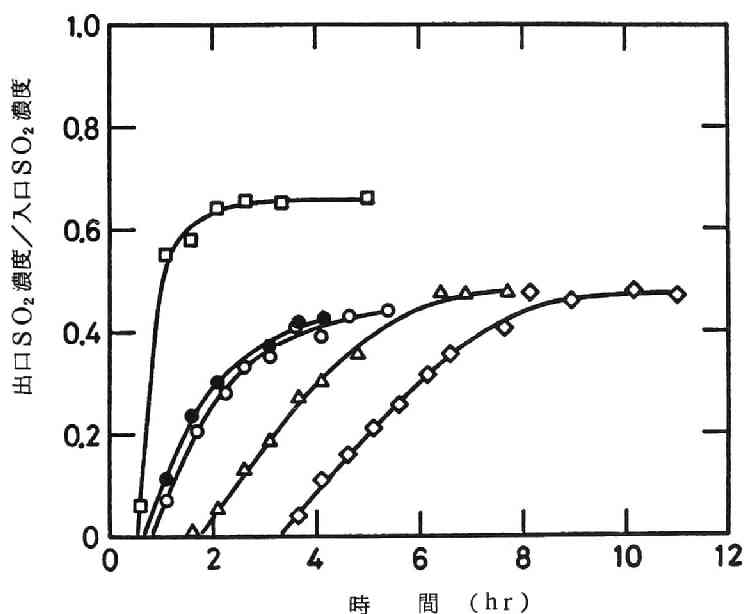


図 3 種々の条件で処理した活性炭に対する破過曲線

充填層温度：100℃

活性炭

○：A（そのまま），●：A（7～9.2mesh），

□：A1，△：A2'，◇：A5'

A5とは若干違い、試料Aを直接二酸化炭素あるいはアンモニアガスによって800℃で4時間処理したものである。図3より明らかなように、同じ活性炭Aから出発しても、処理条件によって二酸化硫黄の吸着特性は著



しく異なる。また、図3には試料Aをそのまま使用した場合と、これを7～9.2 mesh (2.8 mm～1.9 mm)に砕いて使用した場合の破過曲線が示されているが両者の間に有意な差は認められない。山本<sup>4)</sup>が詳細に検討しているように、活性炭粒内での二酸化硫黄の拡散が律速過程であれば、粒径の小さいほど吸着速度が大きくなるはずである。本実験の条件ではこのような傾向は観察されず、細孔内拡散は十分速く起っていると考えられる。従って活性炭による破過曲線の差異は炭素表面での二酸化硫黄の酸化反応に対する触媒特性の差が表われているものと考えられる。

図4に種類の異なる活性炭に対して表1の条件で150℃で測定した破

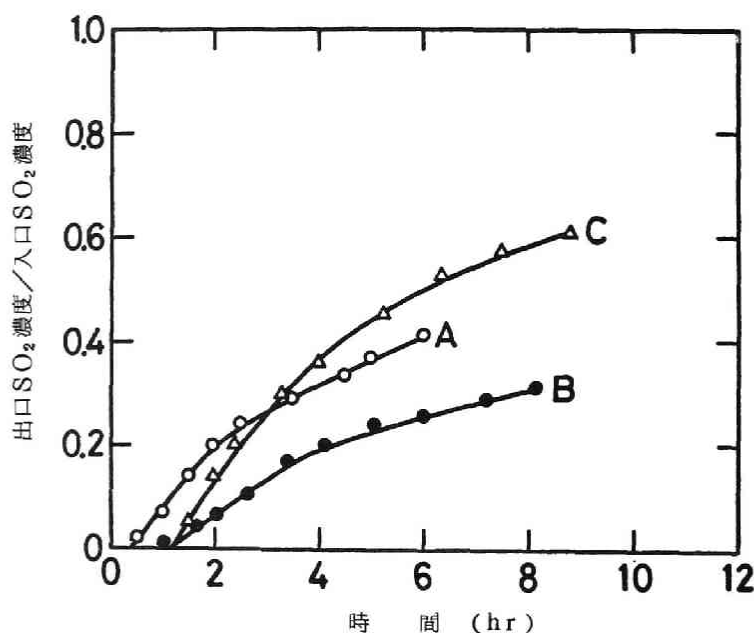


図4 種類の異なる活性炭に対する破過曲線

充填層温度：150℃

活性炭

○：A，●：B，△：C

過曲線を示す。また、活性炭Aを表2のような処理条件で処理した試料に対する同じ条件での破過曲線を図5に示す。図4および5から、活性炭の

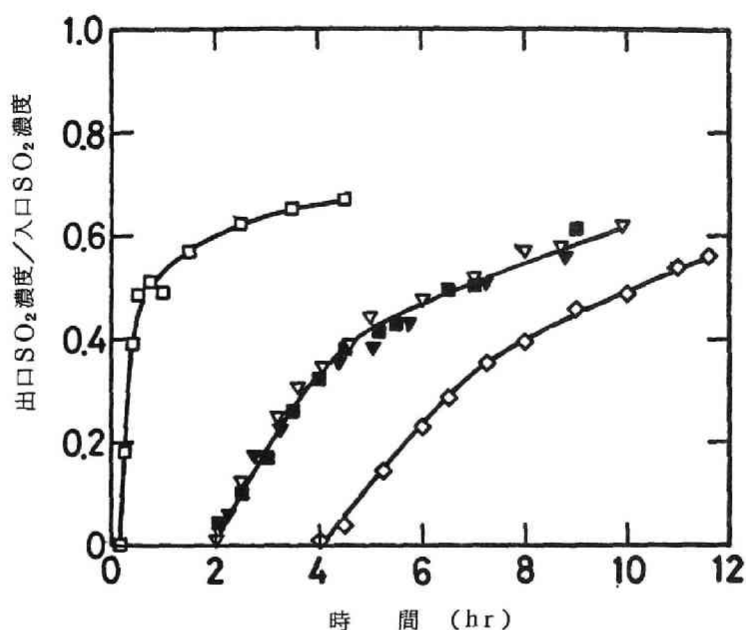


図5 種々の処理を施した活性炭に対する破過曲線

充填層温度：150℃

活性炭

□：A1，■：A2，▽：A3，▼：A4，◇：A5

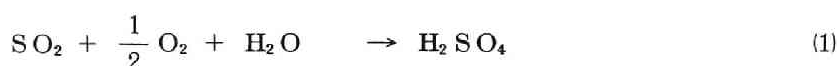
種類や処理法によって破過曲線の形状が著しく異なることがわかる。特に処理法に着目すると、400℃で空気処理した活性炭の二酸化硫黄吸着能は処理前に比べて著しく低下すること、これをさらに800℃で二酸化炭素、水素あるいは窒素ガスで処理すると吸着能が回復し、さらにアンモニアガスで処理すると著しく向上することがわかる。図4および5の破過曲線を検討すると、破過時間（充填層出口に二酸化硫黄が漏出するまでの時間）の長短の他に、その後の濃度上昇がゆるやかなものと急なものが存在する。このことから、活性炭の二酸化硫黄吸着特性を決定する因子として速度的因子と容量的因子が存在することが推測される。高橋らは活性炭固定吸着層の初期過度現象を反応律速の条件の下で解析し、吸着剤の性質が

反応速度定数および飽和吸着量という2因子で特徴づけられることを述べている。<sup>5)</sup>黒沼らもこれら2因子（および各反応ガス成分に関する反応次数）を含む吸着速度式に基づいて破過曲線を計算する方法を示している。<sup>6)</sup>このような考え方に基づいて、本研究では、図4および5の破過曲線より活性炭の特性値を求める方法を検討した。

#### 第4節 活性炭充填層の初期吸着特性の解析

固定充填層を用いた流通吸着法における破過曲線を計算する方法として Michaels の方法<sup>7)</sup>が有名であるが、この方法では吸着帯の長さが吸着層長さに比べて十分に小さく、従って層内に定常的な吸着帯が形成されることが仮定されている。黒沼ら<sup>6)</sup>の方法も同じ仮定に基づいている。しかし、本研究で得られた破過曲線の形状より、本研究の条件では上の仮定が成り立たず、定常吸着帯が形成されないうちに破過が始まっていることが推察される。ここでは吸着層内に定常吸着帯が形成される前の初期過渡現象を数学的に解析することにした。

活性炭上での反応



に対して、活性炭表面の境界膜および粒子細孔内における各反応成分の拡散が十分速いと仮定すると、活性炭単位重量当りの反応速度は近似的に次の式で表わすことができる。<sup>5)</sup>

$$r = k c^m \left( 1 - \frac{q}{q_0} \right) \quad (2)$$

ここで  $c$  は二酸化硫黄の濃度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $q$  および  $q_0$  はそれぞれ活性炭単位重量当りの生成硫酸量およびその飽和値 ( $\text{SO}_2$  に換算した値;  $\text{g SO}_2/\text{g}$ )、 $k$  は反応速度定数、 $m$  は二酸化硫黄に関する反応次数である。(2)式の  $\left( 1 - \frac{q}{q_0} \right)$  という項は生成した硫酸がミクロ孔に充満して反応を阻害する

効果を表わしている。さて，図 6 に示すような高さ  $h$  (cm) の活性炭充填

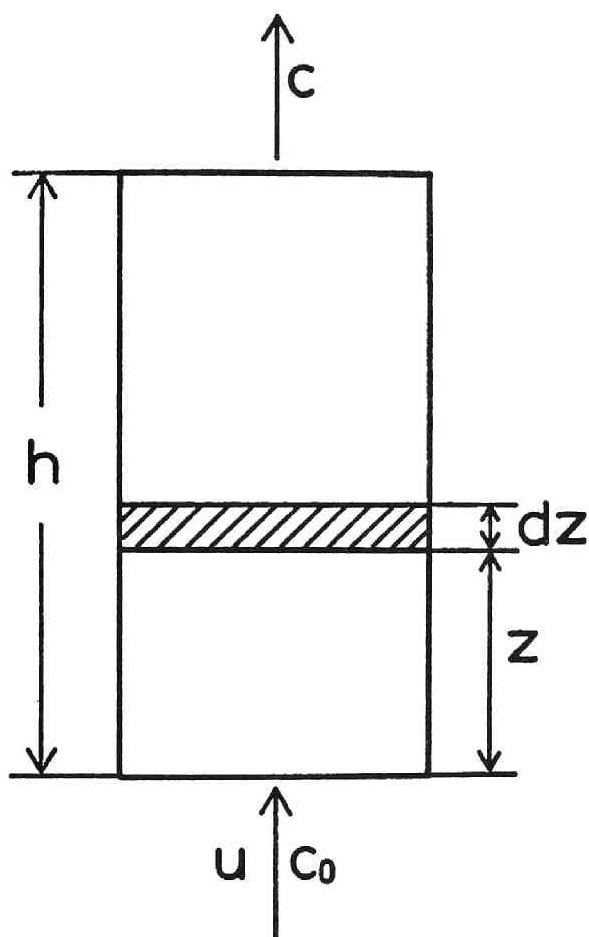


図 6 活性炭充填層の模式図

層に濃度  $c_0$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) の二酸化硫黄を含有するガスを流す場合を考える。充填層内のガス流に対してピストン流の仮定を置けば，充填層の微小部分における二酸化硫黄の物質収支より，充填層入口から距離  $z$  (cm) の点における時刻  $t$  (sec) での  $c$  と  $q$  に対して次の微分方程式が成り立つ。<sup>8)</sup>

$$u \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_t + \varepsilon \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_z + \rho \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = 0 \quad (3)$$

ここで  $u$  は充填層に入るガスの空塔速度 ( $\text{cm/sec}$ )， $\varepsilon$  は充填層の空隙率 ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )， $\rho$  は充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) である。さらに，二酸化硫黄の酸化反応速度は生成した硫酸の蓄積速度に等しいから，次の式が成立つ。

$$\left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = r = k c^m \left( 1 - \frac{q}{q_0} \right) \quad (4)$$

充填層入口ではガス中の二酸化硫黄の濃度は  $c_0$  に等しいから，

$$z = 0 \text{ のとき } c = c_0. \quad (5)$$

また，新しい吸着剤を使用するとすれば，入口から  $z$  の点での吸着量はガスがこの点に達するまでは 0 であるから，

$$0 \leq t \leq \frac{\varepsilon z}{u} \text{ のとき } q = 0 \quad (6)$$

(5) および (6) は連立偏微分方程式 (3)，(4) のそれぞれ境界条件および初期条件となる。ここで，

$$t' = t - \frac{\varepsilon z}{u} \quad (7)$$

とおくと，(3) 式および (4) 式はそれぞれ次のように変形される。

$$u \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{t'} + \rho \left( \frac{\partial q}{\partial t'} \right)_z = 0 \quad (8)$$

$$\left( \frac{\partial q}{\partial t'} \right)_z = k c^m \left( 1 - \frac{q}{q_0} \right) \quad (9)$$

さらに (6) 式より

$$t' \leq 0 \text{ のとき } q = 0 \quad (10)$$

となる。ここで， $X = c/c_0$ ， $Y = q/q_0$ ， $L = \rho k c_0^{m-1} z/u$ ， $\theta = k c_0^m t'/q_0$  によって無次元化を行うと，(8) および (9) 式はそれぞれ次のようになる。

$$\left(\frac{\partial X}{\partial L}\right)_{\theta} + \left(\frac{\partial Y}{\partial \theta}\right)_L = 0 \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial \theta}\right)_L = X^m (1 - Y) \quad (12)$$

境界条件(5)および初期条件(10)はそれぞれ

$$L = 0 \quad \text{で} \quad X = 1 \quad (13)$$

$$\theta \leq 0 \quad \text{で} \quad Y = 0 \quad (14)$$

となる。 $m = 1$  に対する解は G. S. Bohart<sup>9)</sup> や N. R. Amundson<sup>10)</sup> により解析的に求められており、次の式で表わされる。

$$X = \frac{\exp \theta}{\exp L + \exp \theta - 1} \quad (15)$$

$$Y = \frac{\exp \theta - 1}{\exp L + \exp \theta - 1} \quad (16)$$

次に、 $m = 0$  に対する解を求めると次のようになる。(付録参照)

$0 \leq L \leq 1$  のとき

$$X = 1 - L \exp(-\theta) \quad (17)$$

$$Y = 1 - \exp(-\theta) \quad (18)$$

$L \geq 1$  のとき

$$X = 1 - \exp(L - 1) \cdot \exp(-\theta) \quad (19)$$

$$Y = 1 - \exp(L - 1) \cdot \exp(-\theta) \quad (20)$$

(15)～(20)式に基づいて、 $m = 0$  および  $m = 1$  の場合について計算した  $X \sim L$  ,  $Y \sim L$  および  $X \sim \theta$  の関係を図 7 に示す。図 7 の  $X \sim \theta$  のグラフが破過曲線に相当するものである。さて、(7)式における  $\varepsilon z/u$  の値は、充填層に流入したガスが入口から距離  $z$  の所まで進むに要する時間で、通常の破過曲線を論ずる際に問題としている時間のオーダーに比べて極めて小さいので\*<sup>1</sup> 無視することができる。従って、破過曲線を表わす式、すなわち充填

---

\* 1 例えば前節の  $150^\circ\text{C}$  での吸着実験の条件では  $u = 1.09 \text{ cm/sec}$  ,  $\varepsilon \approx 0.5$  であるから、充填層全長  $z = 15 \text{ cm}$  に対する値は  $\varepsilon z/u \approx 7 \text{ sec}$  となる。

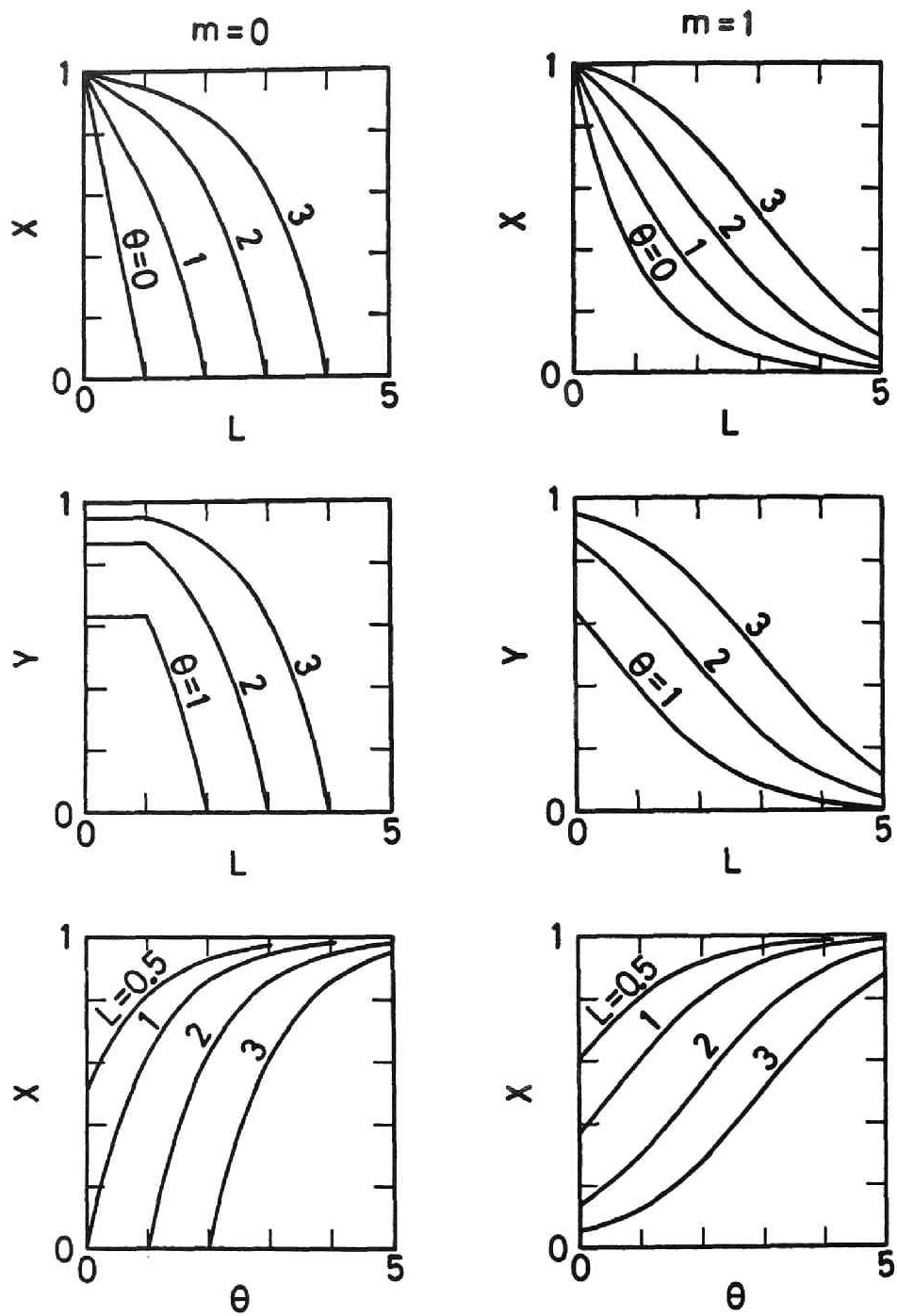


図7 無次元化した濃度( $X$ ), 吸着量( $Y$ ), 距離( $L$ )および時間( $\theta$ )の関係

層出口 ( $z = h$ ) での  $c$  と  $t$  の関係式は  $m = 1$  に対して (15) 式より,

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp\left(\frac{k c_0 t}{q_0}\right)}{\exp\left(\frac{\rho k h}{u}\right) + \exp\left(\frac{k c_0 t}{q_0}\right) - 1} \quad (21)$$

$m = 0$  に対して (17) および (19) 式より,

$$0 \leq \frac{\rho k h}{c_0 u} \leq 1 \quad \text{のとき}$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\rho k h}{c_0 u} \exp\left(-\frac{k t}{q_0}\right) \quad (22)$$

$$\frac{\rho k h}{c_0 u} \geq 1 \quad \text{のとき}$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \exp\left(\frac{\rho k h}{c_0 u} - 1\right) \cdot \exp\left(-\frac{k t}{q_0}\right) \quad (23)$$

となる。 $\rho$ ,  $c_0$ ,  $h$  および  $u$  に表 1 および 2 の値を入れ,  $k$  および  $q_0$  を適当な値に選ぶことによって実験値と計算曲線を合わせることができる。図 8 はこのようにして行った実験値と計算曲線の比較の例を示している。図 8 より明らかなように  $m = 1$  に対する計算破過曲線は実験値とあまり一致せず, むしろ  $m = 0$  の場合の方がよく合っている。ところで山本ら<sup>11)</sup>は  $100^\circ\text{C}$  における活性炭上での二酸化硫黄の酸化反応速度に対する各ガス成分の反応次数を求め, 二酸化硫黄濃度が 1% 以上では二酸化硫黄の反応次数が 0.5 となることを報告している。また黒沼ら<sup>12)</sup>は同じく  $100^\circ\text{C}$  で  $0.48 \sim 0.72$  という値を報告している。図 8 は, このような  $m = 0.5$  付近の値に対して  $m = 1$  よりも  $m = 0$  という近似の方が実際の吸着層の特性をよく表わすことを示している。 $m = 0$  に対して, (22) あるいは (23) 式より  $\log(1 - c/c_0)$  を  $t$  に対してプロットすれば, 直線が得られ, その勾配および  $t = 0$  での切片より  $k/q_0$  および  $k$  の値が計算できる。図 9 は図 4 および 5 に示した  $150^\circ\text{C}$  での実験データに基づいて描いた  $\log(1 - c/$



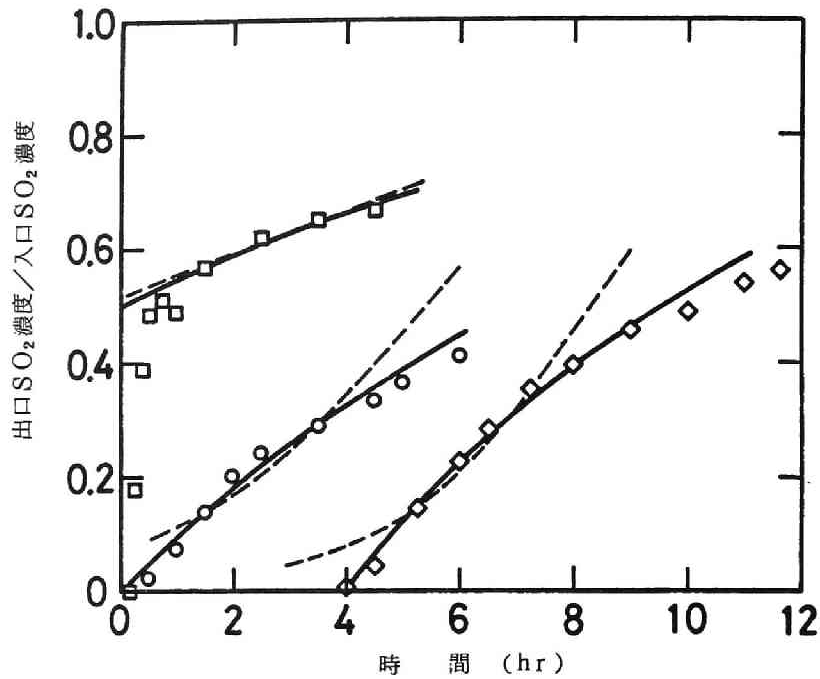


図 8 計算破過曲線と実験結果の対比

計算破過曲線 ———  $m = 0$  の場合

-----  $m = 1$  の場合

実験結果 ○ : A , □ : A 1 , ◇ : A 5

( 1 5 0 ° C )

表 3 活性炭の二酸化硫黄吸着特性と他の諸特性の比較

記号	充填層吸着特性 ( 1 5 0 ° C )		初期吸着速度 ( 1 0 0 ° C ) (mg/g・hr)	電気化学特性 (di/dE) <sub>E<sub>r</sub></sub> ( μ A/mV )	$v_q$ (cm <sup>3</sup> /g)	$v_q/v_p$
	k (mg/g・hr)	q <sub>o</sub> (mg/g)				
A	29	290	44	7.3	0.32	0.65
B	28	520	39	16.0	0.57	1.13
C	27	180	26	10.0	0.20	0.39
A1	15	150	11	4.2	0.16	0.28
A2	39	270	97	12.0	0.29	0.49
A3	37	270	104	11.3	0.29	0.47
A4	37	280	92	9.6	0.31	0.56
A5	45	360	171	18.8	0.40	0.68

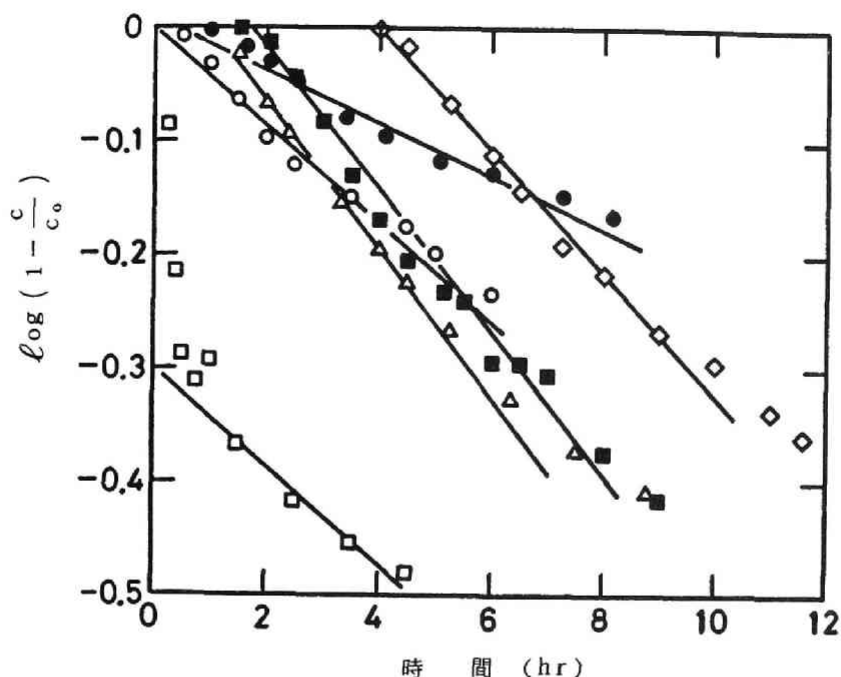


図9 種々の活性炭に対する  $\log(1 - \frac{c}{c_0})$  と時間の関係  
記号は図4 および図5 と同じ。

$c_0$ ) と  $t$  の関係を示している。種々の炭素について図9 から計算した  $k$  および  $q_0$  の値を表3 にまとめて示す。

#### 第5節 硫酸生成量の分析による二酸化硫黄吸着速度の測定

活性炭による二酸化硫黄の吸着速度を直接求めるために、活性炭層内で二酸化硫黄の濃度変化が殆んど生じないような条件で吸着を行わせ、生成した硫酸の量を測定した。最初に活性炭Aの粒径の異なる2種類のを試料として、充填量を1gとし(充填高さ約1cm)、二酸化硫黄、酸素、水蒸気および窒素の流量(20℃での値)をそれぞれ3.1, 29.0, 20.8 および200ml/minとした場合(体積百分率はそれぞれ1.2, 11.5, 8.2および79.1%となる。)の100℃における吸着量を測定した。表

2 の試料 A そのままの寸法 (  $4\text{ mm}\phi \times 6\text{ mm}$  ) のものでは 2 時間の反応による硫酸の生成量は  $3.10\text{ mg当量/g}$  (  $\text{SO}_2$  換算  $99.3\text{ mgSO}_2/\text{g}$  ) であり, 試料 A を 10 ~ 14 mesh (  $1.7 \sim 1.2\text{ mm}$  ) に砕いたものでは同じく  $3.02\text{ mg当量/g}$  (  $96.7\text{ mgSO}_2/\text{g}$  ) であった。いずれの場合も活性炭層通過後のガス中の二酸化硫黄濃度は入口の 80% 以上であった。なおソックスレー抽出器による抽出時間を倍の 8 時間にしても分析値の差は 2% 以下であったので, 活性炭上の硫酸は最初の 4 時間で殆んど完全に抽出されると見

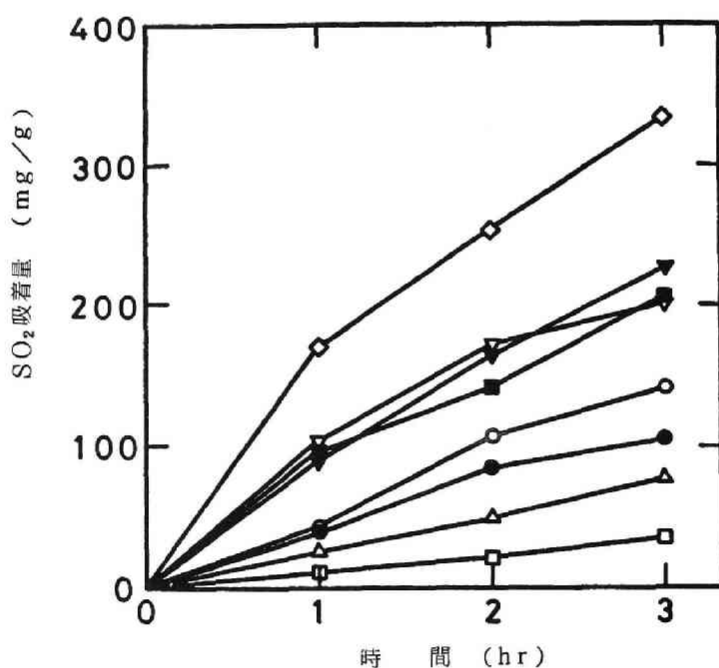


図 10 種々の活性炭による二酸化硫黄の吸着

活性炭充填量: 0.5 g

ガス流量:  $253\text{ ml/min}$  (  $20^\circ\text{C}$  )

ガス組成:  $\text{SO}_2$  1.2%,  $\text{O}_2$  11.5%,  $\text{H}_2\text{O}$  8.2%,  
 $\text{N}_2$  79.1%

充填層温度:  $100^\circ\text{C}$

活性炭

○: A, ●: B, △: C, □: A1, ■: A2,  
▽: A3, ▼: A4, ◇: A5

なすことができる。上の実験において粒径の差の影響が認められないことから、二酸化硫黄の粒内拡散の速度はやはり十分に速いことがわかる。次に表2の種々の活性炭試料を6～10 mesh (3.3～1.7 mm)に破碎したものを0.5 g 充填し、上と同じ条件で1～3時間吸着を行わせた結果を図10に示す。図10から、400℃で空気処理した活性炭の二酸化硫黄吸着速度が極めて小さく、800℃でアンモニア処理したものは極めて大きいことがわかる。図10より最初の1時間における初期吸着速度を求め、表3にまとめて示す。この値は温度および吸着ガス組成が異なるにもかかわらず、前節で充填層での吸着特性から求めた反応速度定数  $k$  とほぼ同じ傾向を示している。

#### 第6節 活性炭の二酸化硫黄吸着特性と電気化学的特性の関係

前章において硫酸中に懸濁させた炭素上での二酸化硫黄の接触酸化反応

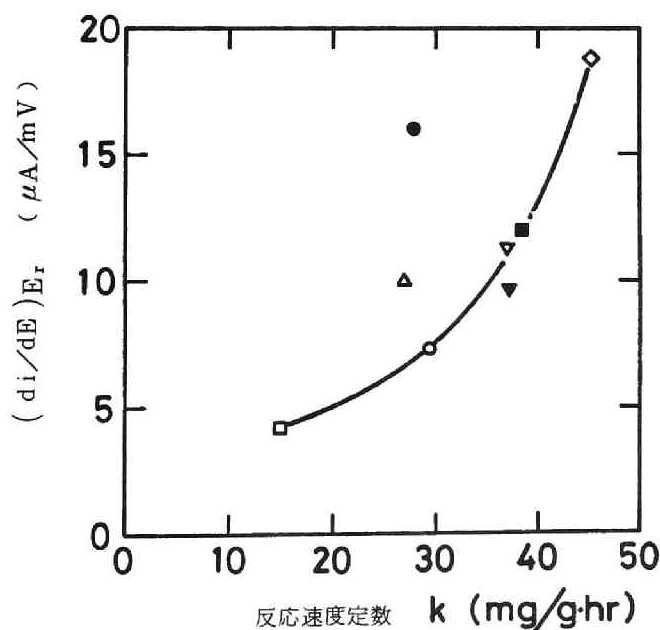


図11 150℃における反応速度定数  $k$  と  $(di/dE)E_r$  の関係  
記号は図10と同じ

と炭素の電気化学的特性の間に密接な関係があることを述べた。気相からの二酸化硫黄の酸化吸着は本質的に硫酸中における接触酸化反応と同じと考えられるので、この場合にも電気化学的特性との間の関係が予想される。図 1 1 に第 4 節で求めた  $150^{\circ}\text{C}$  での反応速度定数  $k$  と第 2 章で求めた電気化学特性値  $(di/dE)_{E_r}$  の関係を示す。前者は  $150^{\circ}\text{C}$  での気相吸着に関する値であり、後者は  $30^{\circ}\text{C}$  における溶液中での反応に関する値であって、かなり条件を異にする実験データの比較であるが、両者の間に密接な関係が認められる。また図 1 2 は第 5 節で生成する硫酸量の分析により求

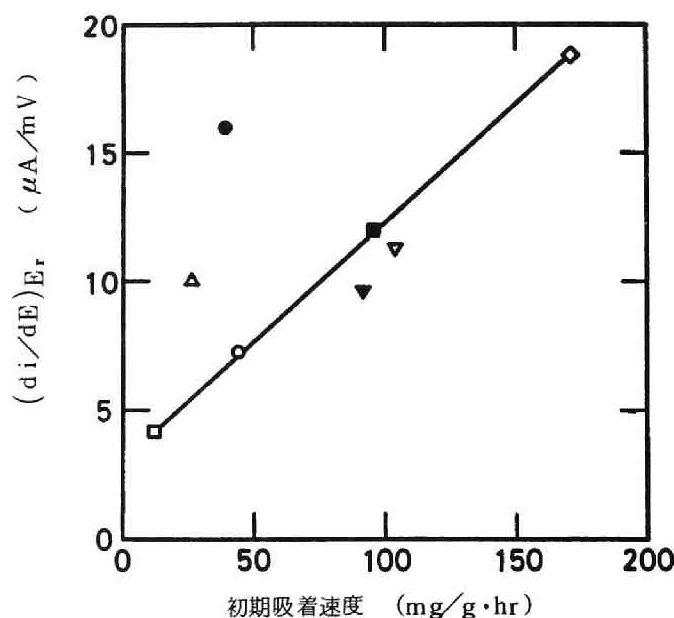


図 1 2  $100^{\circ}\text{C}$  における初期吸着速度と  $(di/dE)_{E_r}$  の関係  
記号は図 1 0 と同じ

めた  $100^{\circ}\text{C}$  での初期吸着速度と電気化学特性値  $(di/dE)_{E_r}$  の関係を示している。ここでは両者の間により明確な直線関係が見られる。図 1 1 および 1 2 において試料 B および C が全体的な傾向からはずれているが、この現象は第 2 章でのべた溶液中における酸化反応速度と電気化学特性値の

関係においても見られており，その原因は第2章で考察した通りである。

次に飽和吸着量  $q_0$  と活性炭の物性の関係について考察する。先に述べたように  $q_0$  は，最も単純化した模型では，ミクロ孔を満たす硫酸の飽和量に相当する値と考えられる。活性炭による二酸化硫黄の酸化吸着において活性炭上に生成する硫酸の濃度は，その温度で気相の水蒸気分圧と平衡にある濃度に等しいことが報告されているので，本実験条件（150℃， $p_{H_2O} = 50.9 \text{ mmHg}$ ）に対応する硫酸の濃度およびその温度での比重を求めると夫々85.4%および1.65となる。これらの値を用いて  $q_0$  (mg-SO<sub>2</sub>/g-carbon) を硫酸の体積に換算した値  $v_q$  (cm<sup>3</sup>/g-carbon) およびこれとミクロ孔容積  $v_p$  との比  $v_q/v_p$  を表3に示す。種々の炭素に対する  $v_q/v_p$  の値は一定せず，試料Bを除けば1よりかなり小さい値となる。山本ら<sup>18)</sup> は石英パネ秤や充填層を用いた二酸化硫黄吸着の研究において，生成硫酸がミクロ孔を充満することによる反応速度の低下を考慮して解析を行っている。そして，100℃以下では実験から求められた硫酸の飽和蓄積量がほぼミクロ孔容積に等しいのに対して，100℃以上の温度では前者が後者に比べてかなり小さくなることを示し，ミクロ孔容積が充満される以前に表面が硫酸で被覆されて反応速度が低下する可能性を示唆している。本研究においても，種々の活性炭について  $q_0$  はミクロ孔容積と対応せず，全般的な傾向として反応速度定数  $k$  と関連しているように見える。従って， $q_0$  はミクロ孔容積よりもむしろ炭素表面の活性点密度に対応するものと思われる。

第2章で硫酸中における二酸化硫黄の接触酸化触媒能と炭素の電気化学的特性との関係を考察したが，気相からの二酸化硫黄の酸化吸着についても同様のことが言える。すなわち，種々の活性炭による気相からの二酸化硫黄吸着速度と第2章で述べた二酸化硫黄および酸素を溶解した硫酸中での懸濁炭素電極の分極特性を比較すると，酸素のカソード還元反応に対する分極の小さいアンモニア賦活炭や二酸化炭素賦活炭が高い二酸化硫黄吸

着速度を示している。ところで、紙野ら<sup>14)</sup>は水蒸気脱離式排煙脱硫プラントにおける活性炭の二酸化硫黄吸着性能とその物理的および化学的性質の関係を調べるためにテストプラントに使用した活性炭のBET表面積、細孔分布、全酸素量、安息香酸吸着量およびジフェニルグアニジン吸着量を測定している。その結果、二酸化硫黄の吸着・脱離の繰返しによって細孔構造が発達し、表面積が増大するにもかかわらず二酸化硫黄吸着性能が劣化することから、これらの物理的性質と吸着性能は直接関係しないことを述べている。そして吸着性能の低下に伴って全酸素量が増加すると共に、安息香酸吸着量が減少し、ジフェニルグアニジン吸着量が増加することを見出し、炭素表面の塩基性基が二酸化硫黄の酸化吸着の活性点となることを推論している。一方、本研究の第1編第2章において、炭素の酸・塩基的性質と酸素の電気化学的還元反応に対する触媒能の関連を調べ、塩基性表面化合物が酸素の還元反応に関与することを述べた。このことと紙野らの研究結果は活性炭上での二酸化硫黄の接触酸化反応に対する電気化学的解釈にもう一つの裏づけを与えている。つまり、塩基性表面化合物を多く有する活性炭は酸素の電気化学的還元反応を促進することにより、二酸化硫黄の接触酸化反応に対する高い触媒能を示すと考えられる。また、Siedlewski はESR法によって炭素のスピン中心と二酸化硫黄の相互作用を調べ、炭素表面に存在するフリーラジカルが二酸化硫黄の接触酸化反応に対する活性点となることを報告している。<sup>15)</sup> 一方、炭素のフリーラジカルは塩基性酸化物と深い関連を持っていると言われており、<sup>16)</sup> Siedlewski の研究結果も上に述べた電気化学的な考え方により理解される。このように炭素の塩基性表面化合物が二酸化硫黄の接触酸化反応に関与することが明らかになったが、例えば通常の排煙脱硫の条件で活性炭上に生成する硫酸濃度は70-80%であり、このような極めて強い酸性条件で表面の塩基性そのものが触媒反応に効くとは考えにくい。従って塩基性を示すような表面の化学構造が触媒作用に関係するものと思われる。

炭素の表面酸化物は古くから吸着剤やゴム用添加剤としての応用面に関連して研究されており、酸性酸化物の構造はかなり明らかにされているが、<sup>17)</sup> 塩基性酸化物についてはまだ十分に解明されていない。また、炭素とアンモニアの反応によって炭素の表面にかなり安定な含窒素化合物が形成されることが報告されているが、<sup>17)</sup> その構造もまだほとんど知られていない。このように炭素の触媒作用において重要な働きをする表面化合物の構造を明らかにすることは今後の興味ある課題である。

## 第7節 結論

充填層における活性炭の二酸化硫黄吸着特性と前章で求めた電気化学的特性を比較することによって吸着性能に及ぼす因子を検討し、排煙脱硫用としてすぐれた性能を持つ活性炭を得るための方法を見出そうとした。

活性炭充填層に二酸化硫黄含有ガスを通した時に測定される破過曲線は、活性炭の種類および処理方法によって非常に違った形状を示した。得られた破過曲線より、400℃で空気処理した活性炭の二酸化硫黄吸着性能は極めて悪く、800℃でアンモニアガス処理した場合には非常に良い性能が得られることがわかった。破過曲線に対する活性炭の粒径の影響が認められないことから、本研究における実験条件では、二酸化硫黄の粒内拡散速度は十分に速く、破過曲線の形を決定するのは二酸化硫黄の酸化反応に対する活性炭表面の触媒特性であることがわかった。

反応生成物である硫酸の蓄積を考慮し、充填層の微小部分での物質収支をとることによって、破過曲線を表わす式を導いた。この式を実験破過曲線に適用することにより、種々の活性炭に対する反応速度定数  $k$  と飽和吸着量  $q_0$  を求めた。

活性炭による二酸化硫黄吸着速度を直接測定するために、吸着層での二酸化硫黄濃度の変化が無いような条件で硫酸の生成速度を求めた。その結果、先の実験で求めた  $k$  と同じ傾向の結果が得られた。



充填層の破過曲線から求めた反応速度定数  $k$  あるいは硫酸の生成速度から求めた初期反応速度と前章で求めた電気化学特性値  $(di/dE)_{E_r}$  の間に一定の関係が見出された。一方、飽和吸着量  $q_0$  とミクロ孔容積  $v_p$  の間には予想されたような相関性が認められず、むしろ  $q_0$  は反応速度定数  $k$  に関係する傾向が見られた。さらに前章で求めた分極特性と比較することによって、活性炭による二酸化硫黄の酸化吸着の速度は酸素のカソード還元反応に対する炭素の触媒能に関係することがわかった。そして、この触媒能は炭素表面に存在する塩基性表面化合物と密接な関係があることを示した。

以上、電気化学的な観点に立って、排煙脱硫における二酸化硫黄の接触酸化反応およびそれに対する炭素の触媒特性を論じて来た。このような研究から、実際面において性能のよい排煙脱硫用活性炭を得るための方法としてアンモニアガスによる賦活法を提案することができる。また、活性炭に酸素の電気化学的還元反応に対する触媒を添加することが考えられる。さらに、考え方を発展させて二酸化硫黄のアノード酸化と酸素のカソード還元を別の場所で行わせる電気化学的脱硫プロセスも考えられる。これらは今後に残された研究課題となるであろう。

## 付録

$m = 0$  の場合，(11) および (12) 式より，

$$\left( \frac{\partial X}{\partial L} \right)_{\theta} = - (1 - Y) \quad (24)$$

$$\left( \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right)_L = 1 - Y \quad (25)$$

という式が得られる。これらは境界条件 (13) および初期条件 (14) を満足しなければならない。(14) の初期条件の下で (25) 式を積分すると次の式が得られる。

$$Y = 1 - \exp(-\theta) \quad (26)$$

これを (24) 式に代入して

$$\left( \frac{\partial X}{\partial L} \right)_{\theta} = - \exp(-\theta)$$

これを (13) の境界条件の下で解くと次の式が得られる。

$$X = 1 - L \cdot \exp(-\theta) \quad (27)$$

(26) および (27) の解を吟味すると，これらが  $0 \leq L \leq 1$  の範囲でしか成立しないことがわかる。(図 7 参照) このことは，零次反応の仮定の下では反応物の濃度が零になってもなお反応速度が零にならないという矛盾に基づく。そこで  $L \geq 1$  における解を求めるために (26) および (27) 式より得られる

$$L = 1 \text{ で } X = 1 - \exp(-\theta) \quad (28)$$

$$Y = 1 - \exp(-\theta) \quad (29)$$

という条件および吸着帯の先端では  $X = Y = 0$  という条件を使って (24) および (25) を解く。

$L = \text{一定}$  の条件で (25) を解くと

$$Y = 1 - \exp f(L) \cdot \exp(-\theta) \quad (30)$$

なる式が得られる。ここで  $f(L)$  は  $L$  の関数であり， $\theta = f(L)$  のとき  $Y = 0$  であるから， $f(L)$  は吸着帯の先端が  $L$  の位置に達する時刻を意味

する。③①式を②④式に代入して，

$$\left(\frac{\partial X}{\partial L}\right)_{\theta} = -\exp f(L) \cdot \exp(-\theta)$$

②⑤の条件を使って $\theta$ ＝一定の下で $L=1$ から $L=L$ まで積分すると，

$$X - \{1 - \exp(-\theta)\} = -\exp(-\theta) \int_1^L \exp f(L) dL \quad (31)$$

吸着帯の先端が $L$ の位置に達する時刻 $\theta = f(L)$ では $X=0$ である。この条件を③①に代入し，式を整理すると，

$$\int_1^L \exp f(L) dL = \exp f(L) - 1$$

両辺を $L$ で微分して整理すると，

$$\frac{d f(L)}{d L} = 1$$

$L=1$ で $f(L)=0$ であるから

$$f(L) = L - 1$$

これを③①および③①式に代入することにより次の解が得られる。

$$X = 1 - \exp(L - 1) \exp(-\theta)$$

$$Y = 1 - \exp(L - 1) \exp(-\theta)$$

## 文献

- 1) JIS K0103.
- 2) 慶伊富長, “吸着”, 共立出版(1965).
- 3) D. Dollimore, G.R. Heal, J. appl. Chem., 14, 109 (1964).
- 4) 杉山衣世子, 河添邦太朗, 山本協子, 関 道治, 日化, 1972, 1052.
- 5) 高橋亮吉, 関 道治, 化学工学協会第6回総合シンポジウム講演前刷集, p. 140 (1967).
- 6) 黒沼春雄, 浦野紘平, 清浦雷作, 工化, 74, 1976 (1971).
- 7) A.S. Michaels, Ind. Eng. Chem., 44, 1922 (1952).
- 8) 河添邦太朗, “化学工学演習2”, 化学工学協会編, 丸善(1969) p. 1.
- 9) G.S. Bohart, E.Q. Adams, J. Am. Chem. Soc., 42, 543 (1920).
- 10) N.R. Amundson, J. Phys. Colloid Chem., 52, 1153 (1948).
- 11) 山本協子, 関 道治, 河添邦太朗, 日化, 1972, 1046.
- 12) 黒沼春雄, 浦野紘平, 清浦雷作, 工化, 74, 1971 (1971).
- 13) 山本協子, 関 道治, 河添邦太朗, 日化, 1973, 1268.
- 14) Y. Kamino, S. Onitsuka, K. Yasuda, Bull. Japan Petrol. Inst., 14, 141 (1972).
- 15) J. Siedlewski, Intern. Chem. Eng., 5, 608 (1965).
- 16) 白崎高保, 本名幸作, 炭素, 1972 (No.70), 86.
- 17) B.R. Puri, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol.6, P.L. Walker, Jr., Ed., Marcel Dekker (1970) p.191.

## 総 括

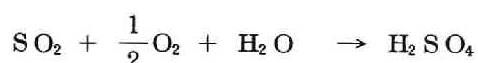
炭素は吸着剤や触媒としての特徴的な性質を利用して広い分野に使われているが、その吸着および触媒作用に関する基礎的な研究はあまり進んでいない。しかし、ある使用目的に適した炭素を製造するためには、そこで起っている吸着あるいは触媒反応に対する性質を解明し、その反応に要求される炭素の特性を明らかにすることが重要である。このような観点より、本研究では燃料電池用電極としての応用および排煙脱硫用吸着剤としての応用という2つの例を取り上げ、炭素の触媒的性質を解明し、すぐれた性能を有する炭素の製造法を見出すことを目的として研究を行った。

第1編では、炭素を燃料電池の電極材料として使う場合に重要となる濡れと電極触媒性能に関する問題を取扱った。第1章では、多孔質炭素を燃料電池水素極として用いる場合の濡れの測定方法および防水処理方法を検討した。その結果、多孔質炭素極を通して溶液中に気体を吹き出す際の圧力を測定することによって電極の濡れを定量的に把握できることを示し、防水剤としてポリエチレンおよび高分子フッ素化合物  $\left[ \text{--CH}_2\text{--}\underset{\text{COOCH}_2\text{C}_3\text{F}_7}{\text{CH--}} \right]_n$  がすぐれていることを示した。防水剤添加に際しては、防水剤の融点より少し高い温度で熱処理を行い、防水剤を電極に密着させることによって、長期にわたって安定な防水能が得られることを明らかにした。ポリエチレンについては、重合度が大きく、直鎖状の構造を持つポリエチレンを電極に十分密着させた状態で用いるのがよいことを示した。さらに、多孔質炭素をフッ素ガスで部分的にフッ素化し、表面にフッ化炭素を形成させる方法を提案し、これによって優秀な防水能が得られることを明らかにした。

第2章では、燃料電池酸素極としての活性度と炭素の諸特性の関連を調べるために、種々の賦活処理あるいはさらに防水処理を施した汚紙炭あるいは焼結炭のBET表面積、過酸化水素分解能、ジフェニルグアニジン吸着量、安息香酸吸着量、水蒸気吸着量および酸素極としての電気化学特性

を測定した。その結果，400℃で空気処理した炭素が酸性表面酸化物を有するのに対して，800℃で二酸化炭素処理した炭素は塩基性表面酸化物を有し，この塩基性表面酸化物が過酸化水素の接触分解および酸素の電気化学的還元反応に対して触媒的に働き，一方，酸性表面酸化物は吸湿性に関係することを示した。アンモニア賦活に関しては，800～900℃で処理したものが酸および塩基吸着量がいずれも大きく，過酸化水素分解能および酸素極としての活性度が極めて高いことを示した。さらに，炭素に防水処理を施すことにより酸素極としての活性度はいくぶん低下するが，浸漬電位が貴になるため，酸素極としての総合的な性能が向上することを示した。

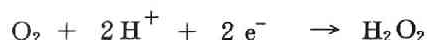
第2編では，活性炭吸着法排煙脱硫プロセスにおいて活性炭上で起る二酸化硫黄の接触酸化反応の機構およびこの反応に対する炭素の触媒特性に関する問題を取扱った。まず第1章では，現在の我国における排煙脱硫の現状を述べ，その中での活性炭吸着法排煙脱硫プロセスの問題点を示した。さらに，活性炭上で起る接触酸化反応



が，二酸化硫黄のアノード酸化反応と酸素のカソード還元反応の組合せから成る電気化学機構で進む可能性を示した。

第2章では，炭素のかわりに白金を用いて硫酸中での二酸化硫黄の電気化学的挙動および接触酸化反応を検討した。すなわち，白金電極上での二酸化硫黄のアノード酸化挙動を把握し，開回路状態での白金電極で二酸化硫黄と硫酸イオンの間の熱力学的平衡電位が現われない原因を考察した。さらに，二酸化硫黄と酸素を溶解した硫酸中における白金上での二酸化硫黄の接触酸化反応の速度を分析的に求め，電気化学測定結果と比較した結果，白金上で二酸化硫黄のアノード酸化と酸素のカソード還元が同時に起こることを明らかにした。この場合，酸素のカソード還元反応では過酸化水

素が生成し、これがさらに二酸化硫黄と化学的に反応する過程を通ることを確認した。すなわち、



という反応機構によって二酸化硫黄が酸化されることを明らかにした。

第3章では、懸濁炭素電極を用いて二酸化硫黄の接触酸化反応を検討した。すなわち、二酸化硫黄および酸素を溶解した硫酸中に炭素粉末を懸濁させ、白金網を集電子として電流・電位曲線を測定することにより、懸濁炭素粒子上での二酸化硫黄のアノード酸化と酸素のカソード還元の様態を明らかにすることができた。また、このようにして測定した静止電位近傍での微小分極曲線から、炭素の電気化学的活性度が求められることを示し、種々の炭素について得られたこの値が、分析的に測定した二酸化硫黄の接触酸化反応速度に比例することを示した。そして酸素のカソード還元反応に対する触媒能の高い炭素ほど、二酸化硫黄の接触酸化反応を促進することを明らかにした。

第4章では、活性炭充填層における二酸化硫黄の吸着特性を求め、前章で得られた電気化学特性と比較検討した。すなわち、活性炭充填層の二酸化硫黄吸着に対する破過曲線を解析することにより、活性炭の吸着特性を表わす2つの因子——反応速度定数  $k$  および飽和吸着量  $q_0$ ——を求め、種々の活性炭に対する  $k$  の値が、前章で得られた電気化学的活性度と密接な関係にあることを示した。前章における懸濁炭素電極のアノードおよびカソード分極曲線と対比することにより、活性炭の二酸化硫黄吸着性能は酸素のカソード還元反応に対する触媒能に依存するという結論を得た。さらに、活性炭の二酸化硫黄吸着性能が炭素表面の塩基性表面酸化物の存在に関係するという実験事実は、第1編第2章で述べたように、塩基性表面酸化物が酸素のカソード還元反応に重要な役割を果たすということによって

説明することができた。一方、活性炭の二酸化硫黄吸着性能を向上させるための具体的な処理方法として、800℃においてアンモニアガス雰囲気中で処理する方法が極めて有効であることを見出し、さらに燃料電池酸素極に用いられるような酸素のカソード還元反応に対する触媒を活性炭に添加する方法が有望であることを指摘した。

以上、燃料電池用電極および排煙脱硫用活性炭という2つの応用例を取り上げ、それぞれの性能に影響を及ぼす炭素の特性と、そのような特性を得るための処理方法について行った研究の内容を述べた。本研究で得られた結果あるいは用いられた方法が、これらの応用分野において、すぐれた電極や活性炭の製造、あるいは実際の装置の設計といった実用面に役立つことができれば幸いである。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始、御指導と御鞭撻を賜りました京都大学工学部教授吉沢四郎先生および懇切なる御指導と御助言を頂きました京都大学工学部助教授竹原善一郎先生に厚く御礼を申し上げます。

また、本研究の実験を御援助して頂きました山崎正博氏、清野 学氏、稲住 近氏ならびに色々な面で御援助いただきました吉沢研究室の方々に深く感謝の意を表します。



